

SCHIRLEI CRISTINA ANDROCZEWECZ SILVA

Influência da deformação mecânica e da degradação foto-oxidativa sobre as propriedades protetivas dos revestimentos obtidos pela tecnologia “Coil-Coating”.

Dissertação apresentada como requisito parcial à obtenção do grau de Mestre, apresentada ao Programa Interdisciplinar de Pós-graduação em Engenharia (PIPE). Área de Concentração de Engenharia e Ciências dos Materiais, do setor de Tecnologia, da Universidade Federal do Paraná.

Orientador : Prof. Dr. Carlos Mário Garcia

**CURITIBA
2004**

AGRADECIMENTOS

À minha família pelo apoio, amor, carinho e paciência que tiveram comigo durante todo o tempo, principalmente compreendendo a minha falta de tempo para com eles.

Ao meu orientador prof. Dr. Carlos Mário Garcia, pelo conhecimento transmitido e por toda a atenção a mim dispensada.

Ao Sr. Márcio Frazão Guimarães Lins, que me incentivou e me apoiou desde o início do trabalho.

Aos colegas do LAC, Giseli, Heloisa, Karla e Orlando que sempre me deram suporte e auxílio em todas as dúvidas ocorridas durante este período.

Ao Alecir que muito me ajudou na parte experimental.

Aos professores Patrício Impinnisi e Berton, pelas valiosas contribuições sugeridas na etapa de qualificação deste trabalho.

E a todos aqueles que direta ou indiretamente contribuíram para o desenvolvimento deste trabalho e não foram mencionados aqui.

SUMÁRIO

ÍNDICE DE FIGURAS	iv
ÍNDICE DE TABELAS.....	xiii
LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS.....	xvi
RESUMO.....	xviii
ABSTRACT.....	xix
1. INTRODUÇÃO	1
2. REVISÃO DA LITERATURA	3
2.1. A CORROSÃO	3
2.1.1 <i>Mecanismos de Ruptura de Revestimentos Orgânicos</i>	7
2.2 DEGRADAÇÃO DAS TINTAS	11
2.2.1 <i>Intemperismo Artificial</i>	11
2.2.2 <i>Conformação</i>	12
2.3. A LINHA DE “COIL COATING”	14
2.4. PRÉ-TRATAMENTO	18
2.4.1 <i>Compostos para Fosfatização</i>	19
2.4.1.1 <i>Fosfato de ferro II</i>	19
2.4.1.2 <i>Fosfato de zinco</i>	19
2.4.2 <i>Mecanismo de Formação da Camada de Fosfato</i>	20
2.4.3 <i>Caracterização da Camada de Fosfato</i>	22
2.5. TINTAS PARA “COIL COATING”	23
2.6. A TÉCNICA DE EIS	26
2.6.1 <i>Fundamentos.....</i>	26
2.6.2 <i>Interpretação dos Dados</i>	28
2.6.2.1 <i>Circuito Equivalente.....</i>	28
2.6.2.2 <i>Diagrama de Nyquist</i>	31
2.6.2.3 <i>Diagrama de Bode.....</i>	33
2.7 A ABSORÇÃO DE ÁGUA.....	34
2.7.1 <i>PERMISSIVIDADE DIELÉTRICAS DE MISTURAS</i>	34
2.7.2 <i>Entrada de água nos polímeros.....</i>	41
3.PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	51
3.1 OBTENÇÃO DAS AMOSTRAS	51
3.1.1 <i>Teste para Fosfatização</i>	52
3.1.2 <i>Preparação das amostras.....</i>	53

3.2 CARACTERIZAÇÃO DAS TINTAS	53
3.2.1 Sólidos por Massa (SM)	54
3.2.2 Sólidos por Volume (SV)	54
3.2.3 Espectroscopia de Infra-vermelho	55
3.2.4 DSC e TGA.....	56
3.2.4.1 DSC (“Diferencial Scanning Calorimetry”)	56
3.2.4.2 TGA (“Termogravimetric Analysis”)	57
3.3 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS.....	57
3.3.1 Espessura do filme seco	57
3.3.2 Cor.....	58
3.3.3 Brilho	59
3.3.4 Flexibilidade	59
3.3.5 Impacto.....	60
3.3.6 “Rub Test”.....	61
3.3.7 Dureza	61
3.4 . INTEMPERISMO EM CÂMARA DE Q-UV	61
3.5 ENSAIO DE SALT SPRAY	62
3.6 MEDIDAS DE EIS	63
3.6.1 Preparação das células	63
4. RESULTADOS DA CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS	65
4.1 RESULTADOS DA FOSFATIZAÇÃO.....	65
4.2 RESULTADOS DA CARACTERIZAÇÃO DAS TINTAS.....	68
4.2.1 Sólidos por massa (SM) e sólidos por volume(SV).....	68
4.2.1.1 Sistema A	68
4.2.1.2 Sistema B	69
4.2.2 Infra-vermelho.....	71
4.2.3 DSC e TGA.....	73
4.3 RESULTADOS DA CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS	75
4.3.1 Espessuras.....	75
4.3.2 Cor e Brilho.....	76
4.3.3 Testes físicos (MEK, Impacto, T-Bend, Dureza).....	77
4.4 INTEMPERISMO ARTIFICIAL	78
4.5 RESULTADO DO “SALT SPRAY”	80
5. RESULTADOS E ANÁLISE DO EIS.....	82
5.1 CHAPA FINA A FRIO A.....	82
5.1.1 Chapa Fina a Frio A padrão.....	82
5.1.2 Chapas Fina a Frio A com Envelhecida.....	96
5.1.3 Chapa Fina a Frio A com dobra T-Bend	101

5.2 CHAPA FINA A FRIO B	106
5.2.1 <i>Chapa Fina a Frio B Padrão</i>	106
5.2.2 <i>Chapa Fina a Frio B Envelhecida</i>	114
5.2.3 <i>Chapa Fina a Frio B com dobra T-Bend</i>	119
5.3 CHAPA GALVANIZADA A	124
5.3.1 <i>Chapa Galvanizada A Padrão</i>	124
5.3.2 <i>Chapa Galvanizada A Envelhecida</i>	133
5.3.3 <i>Chapa Galvanizada A com dobra T-BEND.....</i>	139
5.4 CHAPA GALVANIZADA B	147
5.4.1 <i>Chapa Galvanizada B Padrão</i>	147
5.4.2 <i>Chapa Galvanizada B Envelhecida</i>	156
5.4.3 <i>Chapa Galvanizada B com T-BEND.....</i>	161
6. RESULTADOS DA ABSORÇÃO DE ÁGUA	169
6.1 CHAPA FINA A FRIO A.....	169
6.1.1 <i>Chapa Fina a Frio A padrão.....</i>	169
6.1.2 <i>Chapa Fina a Frio A Envelhecida</i>	172
6.1.3 <i>Chapa Fina a Frio A com T-Bend</i>	174
6.2 CHAPA FINA A FRIO B	176
6.2.1 <i>Chapa Fina a Frio B padrão.....</i>	176
6.2.2 <i>Chapa Fina a Frio B Envelhecida</i>	178
6.2.3 <i>Chapa Fina a Frio B com T-Bend</i>	180
6.3 CHAPA GALVANIZADA A.....	182
6.3.1 <i>Chapa Galvanizada A padrão.....</i>	182
6.3.2 <i>Chapa Galvanizada A Envelhecida</i>	184
6.3.3 <i>Chapa Galvanizada A com T-Bend</i>	186
6.4 CHAPA GALVANIZADA B	188
6.4.1 <i>Chapa Galvanizada B padrão.....</i>	188
6.4.2 <i>Chapa Galvanizada B Envelhecida</i>	190
6.4.3 <i>Chapa Galvanizada B com T-Bend</i>	192
6.5 RESULTADO DO COEFICIENTE DE ABSORÇÃO	194
7 DISCUSSÃO	195
8 CONCLUSÃO	202
9. TRABALHOS FUTUROS.....	203
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	204

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Esquema do processo de corrosão metálica, com as áreas anódica e catódica, o transporte iônico dentro da tinta e o eletrônico no metal.	4
Figura 2 - Estágios no desenvolvimento de um bolha formada por pressão osmótica.	9
Figura 3 - Consequências possíveis de um revestimento danificado.	10
Figura 4– Desenho esquemático de uma linha de Coil Coating.	14
Figura 5– Desenho esquemático do aplicador de tinta.	15
Figura 6– Desenho de uma chapa pré-pintada com suas camadas.	17
Figura 7– Esquema da formação da camada de fosfato.	21
Figura 8– Exemplo de uma molécula de poliéster de funcionalidade 2.	23
Figura 9– Exemplo de uma molécula de epóxi líquida.	24
Figura 10 – Esquema exemplificando o circuito para revestimentos orgânicos intactos.	28
Figura 11– Circuito comumente utilizado para revestimentos com defeitos.	29
Figura 12 – Espectros típicos do diagrama de Nyquist.	32
Figura 13 – Gráfico de Bode para revestimentos orgânicos em metais.	33
Figura 14– Gráfico de Bode para um revestimento que já desprende do substrato.	34
Figura 15. Capacitores com dois dielétricos conectados, a) em paralelo, e b) em série.	35
Figura 16. Curva 1: conexão em paralelo; curva 2: conexão em série; curva 3: distribuição estatística dos componentes da mistura.	37
Figura 17. Permissividade ϵ de uma mistura de 2 líquidos polares (ciclo-hexanol e acetato de etilo) em função do conteúdo de ciclo-hexanol na mistura.	37
Figura 18 Permissividade ϵ_R de espuma de poliéster em função da massa por unidade de volume. A escala do eixo Y é logarítmica.	38
Figura 19 Esquema do sistema metal/filme polimérico/solução e do circuito equivalente utilizado para ajuste (“fitting”) dos resultados de EIS.	42
Figura 20 - Curvas de absorção não fickianas ou anômalas comparadas com a curva fickiana típica.	50
Figura 21 – Esquema do sistema de pré-tratamento utilizado nas chapas.	52
Figura 22 – Sistema de coordenadas de cores fornecidas pelo colorímetro.	58
Figura 23 – Chapas com dobras T-Bend normais de uma linha de pintura.	60
Figura 24 – Foto representando o esquema montado para as medições eletroquímicas em chapas planas.	64
Figura 25 – Foto representando o esquema montado para as medições eletroquímicas com dobra T-Bend.	64
Figura 26 – Camada de fosfato de zinco observada no MEV com um aumento de 500 X.	66
Figura 27 – Espectro de infra-vermelho obtido para a resina do “primer” A (epoxi).	71
Figura 28 – Espectro de infra-vermelho da resina do acabamento A (poliéster)	71
Figura 29 – Espectro de infra-vermelho da resina do “primer” B (poliéster).	72
Figura 30 – espectro de infra-vermelho da resina do acabamento B (poliéster)	72
Figura 31 – Resultado de TGA para a as tintas de “primer” e acabamento A.	73
Figura 32 – Resultado do DSC para as tintas “primer” e acabamento A.	73

Figura 33 – Resultado do TGA para o “primer” e acabamento B.	74
Figura 34 – Resultado do DSC para o “primer” e acabamento B.	74
Figura 35 – Foto das chapas finas a frio após 500 horas de “Salt Spray”	80
Figura 36 – Foto das chapas galvanizadas após 500 horas de “Salt Spray”	80
Figura 37 – Foto das chapas galvanizadas após 1000 horas de “Salt Spray”	81
Figura 38 – Resultados do gráfico de Nyquist e do de Bode para a chapa fina a frio com o sistema A.	82
Figura 39 – Região inferior do gráfico de Nyquist para a chapa fina a frio com o sistema A.	83
Figura 40 – Gráfico de Impedância para uma combinação em série $R(Q=C)$	83
Figura 41 – Gráfico de impedância para uma combinação de Rs em série com uma combinação paralela $R(C=Q)$	84
Figura 42 – Gráfico de impedância para amostras com duas constantes de tempo.	85
Figura 43 – O circuito elétrico generalizado.	85
Figura 44 – Circuito utilizado para o “fitting” nos gráficos de Impedância.....	86
Figura 45 – Resultados do “fitting” do gráfico de Nyquist e de Bode para a chapa fina a frio com o sistema A após 1 dia de imersão.	87
Figura 46 – Resultados do “fitting” do gráfico de Nyquist e de Bode para a chapa fina a frio com o sistema A após 8 dias de imersão.	87
Figura 47 - Resultados do “fitting” gráfico de Nyquist e de Bode para a chapa fina a frio com o sistema A após 11 dias de imersão.	87
Figura 48 - Resultados do “fitting” do gráfico de Nyquist e de Bode para a chapa fina a frio com o sistema A após 15 dias de imersão.	88
Figura 49 - Resultados do “fitting” do gráfico de Nyquist e Bode para a chapa fina a frio com o sistema A após 18 dias de imersão.	88
Figura 50 - Resultados do “fitting” gráfico de Nyquist e Bode para a chapa fina a frio com o sistema A após 22 dias de imersão.	88
Figura 51 - Resultados do “fitting” do gráfico de Nyquist e Bode para a chapa fina a frio com o sistema A após 28 dias de imersão.	89
Figura 52 - Resultados do “fitting” para o gráfico de Nyquist e Bode para a chapa fina a frio com o sistema A após 31 dias de imersão.	89
Figura 53 - Resultados do “fitting” para o gráfico de Nyquist e Bode para a chapa fina a frio com o sistema A após 36 dias de imersão.	89
Figura 54 - Resultados do “fitting” do gráfico de Nyquist e Bode para a chapa fina a frio com o sistema A após 36 dias de imersão.	90
Figura 55 - Resultados do “fitting” para o gráfico de Nyquist e Bode para a chapa fina a frio com o sistema A após 47 dias de imersão.	90
Figura 56 - Resultados do “fitting” para o gráfico de Nyquist e Bode para a chapa fina a frio com o sistema A após 50 dias de imersão.....	90
Figura 57 - Resultados do “fitting” do gráfico de Nyquist e Bode para a chapa fina a frio com o sistema A após 54 dias de imersão.	91
Figura 58 - Resultados do “fitting” do gráfico de Nyquist e Bode para a chapa fina a frio com o sistema A após 79 dias de imersão.	91
Figura 59 – Gráfico da variação da Capacitância do revestimento com relação ao tempo para o sistema A aplicado em chapa fina a frio.	93
Figura 60 – Gráficos dos componentes do circuito para a chapa CFF-A padrão.	94
Figura 61 – Gráfico de Nyquist e de Bode para o sistema A aplicado em chapa fina a frio e envelhecido em câmara de Q-UV por 500 horas.....	96

Figura 62 – Região inferior do gráfico de Nyquist para o sistema A aplicado em chapa fina a frio e envelhecido em câmara de Q-UV .	96
Figura 63 – Resultado do “fitting” para o gráfico de Nyquist e Bode para o sistema A aplicado na chapa fina a frio, envelhecida em câmara de Q-UV após 1 dia de imersão.	97
Figura 64 – Resultado do “fitting” para o gráfico de Nyquist e Bode para o sistema A aplicado na chapa fina a frio, envelhecida em câmara de Q-UV após 7 dias de imersão.	97
Figura 65 – Resultado do “fitting” para o gráfico de Nyquist e Bode para o sistema A aplicado na chapa fina a frio, envelhecida em câmara de Q-UV após 10 dias de imersão.	97
Figura 66 – Resultado do “fitting” para o gráfico de Nyquist e Bode para o sistema A aplicado na chapa fina a frio, envelhecida em câmara de Q-UV após 16 dias de imersão.	98
Figura 67 – Gráfico da Capacitância obtido para a chapa fina a frio com o sistema A envelhecida 500 horas em câmara de Q-UV.	99
Figura 68 – Resultados dos parâmetros obtidos para a chapa CFF-A envelhecida.	100
Figura 69 – Gráficos de Nyquist e Bode para a amostra CFF-A dobrada em 3T .	101
Figura 70 – Região inferior do gráfico de Nyquist ampliado para a amostra CFF-A dobrada em 3T	101
Figura 71 – Resultados do “fitting” para o gráfico de Nyquist e Bode para CFF-A com dobra 3T após um dia de imersão.	102
Figura 72 – Resultados do “fitting” para o gráfico de Nyquist e Bode para CFF-A com dobra 3T após 3 dias de imersão.	102
Figura 73 – Resultados do “fitting” para o gráfico de Nyquist e Bode para CFF-A com dobra 3T após sete dias de imersão.	103
Figura 74 - Resultados do “fitting” para o gráfico de Nyquist e Bode para CFF-A com dobra 3T após dez dias de imersão.	103
Figura 75 - Resultados do “fitting” para o gráfico de Nyquist e Bode para CFF-A com dobra 3T após quatorze dias de imersão.	103
Figura 76 – Gráficos dos parâmetros resultantes da chapa CFF-A com dobramento 3T.	104
Figura 77 – Foto da chapa CFF- A com dobramento 3T ao final do teste de EIS.	105
Figura 78 – Foto da chapa CFF-A com dobramento 3T ao final do teste de EIS, lavada.	105
Figura 79 – Gráfico de Nyquist e Bode para a chapa Fina a Frio B padrão.	106
Figura 80 – Ampliação do gráfico de Nyquist para a chapa CFF-B padrão.	106
Figura 81 – Resultados do “fitting” do gráfico de Nyquist e Bode para a chapa CFF-B após 1 dia de imersão.	107
Figura 82 – Resultados do “fitting” do gráfico de Nyquist e Bode para a chapa CFF-B após 8 dias de imersão.	107
Figura 83 – Resultados do “fitting” para o gráfico de Nyquist e Bode para a chapa CFF-B após 11 dias de imersão.	107
Figura 84 – Resultados do “fitting” para o gráfico de Nyquist e Bode para a chapa CFF-B após 15 dias de imersão.	108
Figura 85 – Resultado do “fitting” para o gráfico de Nyquist e Bode, para a chapa CFF-B após 18 dias de imersão.	108

Figura 86- Resultado do “fitting” do gráfico de Nyquist e Bode para a chapa CFF-B após 22 dias de imersão.....	108
Figura 87 – Resultado do “fitting” do gráfico de Nyquist e Bode para a chapa CFF-B após 28 dias de imersão.....	109
Figura 88 – Resultados do “fitting” para o gráfico de Nyquist e Bode para a chapa CFF-B após 31 dias de imersão.	109
Figura 89 – Resultado do “fitting” do gráfico de Nyquist e Bode para a chapa CFF-B após 36 dias de imersão.....	109
Figura 90 – Resultados do “fitting” do gráfico de Nyquist e Bode para a chapa CFF-B após 43 dias de imersão.....	110
Figura 91 – Resultados do “fitting” do gráfico de Nyquist e Bode para a chapa CFF-B após 47 dias de imersão.....	110
Figura 92 – Resultados do “fitting” para o gráfico de Nyquist e Bode para a chapa CFF-B após 50 dias de imersão.	110
Figura 93 – Resultados do “fitting” do gráfico de Nyquist e Bode para a chapa CFF-B após 54 dias de imersão.....	111
Figura 94 – Resultados do “fitting” para o gráfico de Nyquist e Bode para a chapa CFF-B após 79 dias de imersão.	111
Figura 95 – Gráfico da Capacitância do filme para a chapa CFF-B padrão.	112
Figura 96 – Gráficos dos parâmetros obtidos para a chapa CFF-B padrão.	113
Figura 97 – Gráficos de Nyquist e Bode para a chapa CFF-B envelhecida 500 horas em câmara deQ-UV.....	114
Figura 98 – Região inferior do gráfico de Nyquist para CFF-B envelhecida 500 horas com luzUV.	115
Figura 99 – Resultados do “fitting” do gráfico de Nyquist e Bode para a chapa CFF-B envelhecida após 1 dia de imersão.	115
Figura 100 – Resultados do “fitting” do gráfico de Nyquist e Bode para a chapa CFF-B envelhecida após 7 dias de imersão.	115
Figura 101 – Resultados do “fitting” do gráfico de Nyquist e Bode para a chapa CFF-B envelhecida após 10 dias de imersão.	116
Figura 102 – Resultados do “fitting” do gráfico de Nyquist e Bode para a chapa CFF-B envelhecida após 16 dias de imersão.	116
Figura 103 – Gráfico da Capacitância para a chapa CFF-B envelhecida.....	117
Figura 104 – Resultados encontrados para os parâmetros da chapa CFF-B envelhecida 500 horas com luz UV.	118
Figura 105 – Gráficos de Nyquist e Bode para a chapa CFF-B dobrada em 3T.	119
Figura 106 – Região inferior do gráfico de Nyquist para a chapa CFF-B dobrada em 3T	119
Figura 107 – Resultados do “fitting” do gráfico de Nyquist e Bode para a chapa CFF-B dobrada em 3T após 1 dia de imersão.....	120
Figura 108 – Resultado do “fitting” para o gráfico de Nyquist e Bode para a chapa CFF-B dobrada em 3T após 3 dias de imersão.....	120
Figura 109 – Resultados do “fitting” do gráfico de Nyquist e Bode para a chapa CFF-B dobrada em 3T após 7 dias de imersão.	120
Figura 110 – Resultados do “fitting” do gráfico de Nyquist e Bode para a chapa CFF-B dobrada em 3T após 10 dias de imersão.	121
Figura 111 – Resultados do “fitting” para o gráfico de Nyquist e Bode para a chapa CFF-B dobrada em 3T após 14 dias de imersão.....	121

Figura 112 – Resultado do “fitting” do gráfico de Nyquist e Bode para a chapa CFF-B dobrada em 3T após 20 dias de imersão	121
Figura 113 – Gráfico da Capacitância para a chapa CFF-B com dobra T-Bend.	122
Figura 114 – Gráficos dos parâmetros encontrados para a chapa CFF-B com dobra 3T.	123
Figura 115 – Gráficos de Nyquist e Bode para a chapa galvanizada com o sistema A.	124
Figura 116 – Ampliação da região inferior do gráfico de Nyquist para a chapa CZI A.	124
Figura 117 – Resultado do “fitting” do gráfico de Nyquist e Bode para a chapa CZI-A após 1 dia de imersão.	125
Figura 118 – Resultados do “fitting” para o gráfico de Nyquist e Bode para a chapa CZI-A após 8 dias de imersão.	125
Figura 119 – Resultado do “fitting” para o gráfico de Nyquist e Bode para a chapa CZI-A após 15 dias de imersão.	125
Figura 120 – Resultado do “fitting” para o gráfico de Nyquist e Bode para a chapa CZI-A após 18 dias de imersão.	126
Figura 121 - Resultado do “fitting” para o gráfico de Nyquist e Bode para a chapa CZI-A após 22 dias de imersão.	126
Figura 122 - Resultado do “fitting” para o gráfico de Nyquist e Bode para a chapa CZI-A após 28 dias de imersão.	126
Figura 123 - Resultado do “fitting” para o gráfico de Nyquist e Bode para a chapa CZI-A após 31 dias de imersão.	127
Figura 124 - Resultado do “fitting” para o gráfico de Nyquist e Bode para a chapa CZI-A após 36 dias de imersão.	127
Figura 125 - Resultado do “fitting” para o gráfico de Nyquist e Bode para a chapa CZI-A após 43 dias de imersão.	127
Figura 126 - Resultado do “fitting” para o gráfico de Nyquist e Bode para a chapa CZI-A após 47 dias de imersão.	128
Figura 127 - Resultado do “fitting” para o gráfico de Nyquist e Bode para a chapa CZI-A após 50 dias de imersão	128
Figura 128 - Resultado do “fitting” para o gráfico de Nyquist e Bode para a chapa CZI-A após 54 dias de imersão	128
Figura 129 - Resultado do “fitting” para o gráfico de Nyquist e Bode para a chapa CZI-A após 79 dias de imersão	129
Figura 130 - Resultado do “fitting” para o gráfico de Nyquist e Bode para a chapa CZI-A após 83 dias de imersão	129
Figura 131 - Resultado do “fitting” para o gráfico de Nyquist e Bode para a chapa CZI-A após 107 dias de imersão	129
Figura 132 –Gráficos dos parâmetros obtidos para a chapa CZI-A padrão.....	131
Figura 133 – Gráficos de Nyquist e Bode para a chapa CZI-A envelhecida.....	133
Figura 134 – Região inferior do gráfico de Nyquist ampliado para a chapa CZI-A envelhecida.	133
Figura 135 – Resultado do “fitting” do gráfico de Nyquist e Bode para a chapa CZI-A envelhecida após 1 dia de imersão.	134
Figura 136 - Resultado do “fitting” do gráfico de Nyquist e Bode para a chapa CZI-A envelhecida após 7 dias de imersão.....	134
Figura 137 - Resultado do “fitting” do gráfico de Nyquist e Bode para a chapa CZI-A envelhecida após 10 dias de imersão.....	134

Figura 138 - Resultado do “fitting” do gráfico de Nyquist e Bode para a chapa CZI-A envelhecida após 16 dias de imersão.....	135
Figura 139 - Resultado do “fitting” do gráfico de Nyquist e Bode para a chapa CZI-A envelhecida após 21 dias de imersão.....	135
Figura 140 – Resultado do “fitting” do gráfico de Nyquist e Bode para a chapa CZI-A envelhecida após 31 dias de imersão.....	135
Figura 141 – Resultado do “fitting” do gráfico de Nyquist e Bode para a chapa CZI-A envelhecida após 49 dias de imersão.....	136
Figura 142 - Resultado do “fitting” do gráfico de Nyquist e Bode para a chapa CZI-A envelhecida após 56 dias de imersão.....	136
Figura 143 - Resultado do “fitting” do gráfico de Nyquist e Bode para a chapa CZI-A envelhecida após 63 dias de imersão.....	136
Figura 144 – Gráfico da Capacitância para a chapa CZI-A envelhecida.	137
Figura 145 – Resultados dos parâmetros para a chapa CZI-A envelhecida.....	138
Figura 146 – Gráficos de Nyquist e Bode para a chapa CZI-A com dobra 3T.....	139
Figura 147 – Região inferior do gráfico de Nyquist para a chapa CZI-A com dobra 3T.	139
Figura 148 – Resultado do “fitting” do gráfico de Nyquist e Bode para a chapa CZI-A com dobra 3T para 1 dia de imersão.	140
Figura 149 - Resultado do “fitting” do gráfico de Nyquist e Bode para a chapa CZI-A com dobra 3T para 3 dias de imersão.	140
Figura 150 - Resultado do “fitting” do gráfico de Nyquist e Bode para a chapa CZI-A com dobra 3T para 7 dias de imersão.	140
Figura 151 - Resultado do “fitting” do gráfico de Nyquist e Bode para a chapa CZI-A com dobra 3T para 10 dias de imersão.	141
Figura 152 - Resultado do “fitting” do gráfico de Nyquist e Bode para a chapa CZI-A com dobra 3T para 14 dias de imersão.	141
Figura 153 - Resultado do “fitting” do gráfico de Nyquist e Bode para a chapa CZI-A com dobra 3T para 20 dias de imersão.	141
Figura 154 - Resultado do “fitting” do gráfico de Nyquist e Bode para a chapa CZI-A com dobra 3T para 23 dias de imersão.	142
Figura 155 - Resultado do “fitting” do gráfico de Nyquist e Bode para a chapa CZI-A com dobra 3T para 28 dias de imersão.	142
Figura 156 - Resultado do “fitting” do gráfico de Nyquist e Bode para a chapa CZI-A com dobra 3T para 35 dias de imersão.	142
Figura 157 - Resultado do “fitting” do gráfico de Nyquist e Bode para a chapa CZI-A com dobra 3T para 39 dias de imersão.	143
Figura 158 - Resultado do “fitting” do gráfico de Nyquist e Bode para a chapa CZI-A com dobra 3T para 42 dias de imersão.	143
Figura 159 - Resultado do “fitting” do gráfico de Nyquist e Bode para a chapa CZI-A com dobra 3T para 46 dias de imersão.	143
Figura 160 - Resultado do “fitting” do gráfico de Nyquist e Bode para a chapa CZI-A com dobra 3T para 77 dias de imersão.	144
Figura 161 - Resultado do “fitting” do gráfico de Nyquist e Bode para a chapa CZI-A com dobra 3T para 88 dias de imersão.	144
Figura 162 - Resultado do “fitting” do gráfico de Nyquist e Bode para a chapa CZI-A com dobra 3T para 109 dias de imersão.	144
Figura 163 – Gráfico da Capacitância para a chapa CZI-A com dobra 3 T.	145
Figura 164 – Resultados dos parâmetros para a chapa CZI-A com dobra 3T.....	146

Figura 165 – Gráfico de Nyquist e Bode para a chapa CZI-B.....	147
Figura 166 – Região inferior do gráfico de Nyquist para a chapa CZI-B.	147
Figura 167 – Resultado do “fitting” do gráfico de Nyquist e Bode para a chapa CZI-B após 1 dia de imersão.	148
Figura 168 - Resultado do “fitting” do gráfico de Nyquist e Bode para a chapa CZI-B após 8 dias de imersão.....	148
Figura 169 - Resultado do “fitting” do gráfico de Nyquist e Bode para a chapa CZI-B após 11 dias de imersão.....	148
Figura 170 - Resultado do “fitting” do gráfico de Nyquist e Bode para a chapa CZI-B após 15 dias de imersão.....	149
Figura 171 - Resultado do “fitting” do gráfico de Nyquist e Bode para a chapa CZI-B após 18 dias de imersão.....	149
Figura 172 - Resultado do “fitting” do gráfico de Nyquist e Bode para a chapa CZI-B após 22 dias de imersão.....	149
Figura 173 - Resultado do “fitting” do gráfico de Nyquist e Bode para a chapa CZI-B após 28 dias de imersão.....	150
Figura 174 - Resultado do “fitting” do gráfico de Nyquist e Bode para a chapa CZI-B após 31 dias de imersão.....	150
Figura 175 - Resultado do “fitting” do gráfico de Nyquist e Bode para a chapa CZI-B após 36 dias de imersão.....	150
Figura 176 - Resultado do “fitting” do gráfico de Nyquist e Bode para a chapa CZI-B após 42 dias de imersão.....	151
Figura 177 - Resultado do “fitting” do gráfico de Nyquist e Bode para a chapa CZI-B após 47 dias de imersão.....	151
Figura 178 - Resultado do “fitting” do gráfico de Nyquist e Bode para a chapa CZI-B após 50 dias de imersão.....	151
Figura 179 - Resultado do “fitting” do gráfico de Nyquist e Bode para a chapa CZI-B após 54 dias de imersão.....	152
Figura 180 - Resultado do “fitting” do gráfico de Nyquist e Bode para a chapa CZI-B após 79 dias de imersão.....	152
Figura 181 - Resultado do “fitting” do gráfico de Nyquist e Bode para a chapa CZI-B após 83 dias de imersão.....	152
Figura 182 - Resultado do “fitting” do gráfico de Nyquist e Bode para a chapa CZI-B após 107 dias de imersão.....	153
Figura 183 – Gráfico da Capacitância para a chapa CZI-B padrão.	154
Figura 184 – Resultados obtidos dos parâmetros para a chapa CZI-B padrão	155
Figura 185 – Gráficos de Nyquist e Bode para a chapa CZI-B envelhecida.....	156
Figura 186 – Região inferior do gráfico de Nyquist para a chapa CZI-B envelhecida.	156
Figura 187 – Resultados do “fitting” do gráfico de Nyquist e Bode para a chapa CZI-B envelhecida após 1 dia de imersão.	157
Figura 188 - Resultados do “fitting” do gráfico de Nyquist e Bode para a chapa CZI-B envelhecida após 7 dias de imersão.....	157
Figura 189 - Resultados do “fitting” do gráfico de Nyquist e Bode para a chapa CZI-B envelhecida após 10 dias de imersão.....	157
Figura 190 - Resultados do “fitting” do gráfico de Nyquist e Bode para a chapa CZI-B envelhecida após 16 dias de imersão.....	158
Figura 191 - Resultados do “fitting” do gráfico de Nyquist e Bode para a chapa CZI-B envelhecida após 21 dias de imersão.....	158

Figura 192 - Resultados do “fitting” do gráfico de Nyquist e Bode para a chapa CZI-B envelhecida após 31 dias de imersão.....	158
Figura 193 – Gráfico da Capacitância para a chapa CZI-B envelhecida.	159
Figura 194 – Gráficos dos parâmetros para a chapa CZI-B envelhecida.	160
Figura 195 – Resultados do gráfico de Nyquist e Bode para a chapa CZI-B com dobra 3T.	161
Figura 196 – Região inferior do gráfico de Nyquist para a chapa CZI-B com dobra 3T.	161
Figura 197 – Resultados do “fitting” do gráfico de Nyquist e Bode para a chapa CZI-B com dobra 3T após 1 dia de imersão.	162
Figura 198 - Resultados do “fitting” do gráfico de Nyquist e Bode para a chapa CZI-B com dobra 3T após 3 dias de imersão.....	162
Figura 199 - Resultados do “fitting” do gráfico de Nyquist e Bode para a chapa CZI-B com dobra 3T após 7 dias de imersão.....	162
Figura 200 - Resultados do “fitting” do gráfico de Nyquist e Bode para a chapa CZI-B com dobra 3T após 10 dias de imersão.....	163
Figura 201 - Resultados do “fitting” do gráfico de Nyquist e Bode para a chapa CZI-B com dobra 3T após 14 dias de imersão.....	163
Figura 202 – Resultados do “fitting” do gráfico de Nyquist e Bode para a chapa CZI-B com dobra 3T após 20 dias de imersão.....	163
Figura 203 - Resultados do “fitting” do gráfico de Nyquist e Bode para a chapa CZI-B com dobra 3T após 23 dias de imersão.....	164
Figura 204 – Resultados do “fitting” do gráfico de Nyquist e Bode para a chapa CZI-B com dobra 3T após 28 dias de imersão.....	164
Figura 205 – Resultados do “fitting” do gráfico de Nyquist e Bode para a chapa CZI-B com dobra 3T após 35 dias de imersão.....	164
Figura 206 - Resultados do “fitting” do gráfico de Nyquist e Bode para a chapa CZI-B com dobra 3T após 39 dias de imersão.....	165
Figura 207 - Resultados do “fitting” do gráfico de Nyquist e Bode para a chapa CZI-B com dobra 3T após 42 dias de imersão.....	165
Figura 208 - Resultados do “fitting” do gráfico de Nyquist e Bode para a chapa CZI-B com dobra 3T após 46 dias de imersão.....	165
Figura 209 - Resultados do “fitting” do gráfico de Nyquist e Bode para a chapa CZI-B com dobra 3T após 77 dias de imersão.....	166
Figura 210 - Resultados do “fitting” do gráfico de Nyquist e Bode para a chapa CZI-B com dobra 3T após 88 dias de imersão.....	166
Figura 211 - Resultados do “fitting” do gráfico de Nyquist e Bode para a chapa CZI-B com dobra 3T após 109 dias de imersão.....	166
Figura 212 – Gráfico da Capacitância para a chapa CZI-B com dobra 3 T.	167
Figura 213 – Gráficos dos parâmetros para a chapa CZI-B com dobra 3T.	168
Figura 214 Absorção de água (% em volume) em função do tempo de imersão em solução de NaCl 3,5 %, para o esquema de tintas A, aplicado sobre chapa fina a frio.....	171
Figura 215 Absorção de água (% em volume) em função do tempo de imersão em solução de NaCl 3,5 %, para o esquema de tintas A, aplicado sobre chapa fina a frio envelhecida.....	173
Figura 216 - Absorção de água (% em volume) em função do tempo de imersão em solução de NaCl 3,5 %, para o esquema de tintas A, aplicado sobre chapa fina a frio com T-Bend.	175

Figura 217- Absorção de água (% em volume) em função do tempo de imersão em solução de NaCl 3,5 %, para o esquema de tintas B, aplicado sobre chapa fina a frio plana.....	177
Figura 218- Absorção de água (% em volume) em função do tempo de imersão em solução de NaCl 3,5 %, para o esquema de tintas B, aplicado sobre chapa fina a frio envelhecida.....	179
Figura 219- Absorção de água (% em volume) em função do tempo de imersão em solução de NaCl 3,5 %, para o esquema de tintas B, aplicado sobre chapa fina a frio com T-Bend.	181
Figura 220- Absorção de água (% em volume) em função do tempo de imersão em solução de NaCl 3,5 %, para o esquema de tintas A, aplicado sobre chapa galvanizada plana.....	183
Figura 221- Absorção de água (% em volume) em função do tempo de imersão em solução de NaCl 3,5 %, para o esquema de tintas A, aplicado sobre chapa galvanizada envelhecida.	185
Figura 222- Absorção de água (% em volume) em função do tempo de imersão em solução de NaCl 3,5 %, para o esquema de tintas A, aplicado sobre chapa galvanizada com T-Bend.	187
Figura 223- Absorção de água (% em volume) em função do tempo de imersão em solução de NaCl 3,5 %, para o esquema de tintas B, aplicado sobre chapa galvanizada plana.....	189
Figura 224- Absorção de água (% em volume) em função do tempo de imersão em solução de NaCl 3,5 %, para o esquema de tintas B, aplicado sobre chapa galvanizada envelhecida.	191
Figura 225- Absorção de água (% em volume) em função do tempo de imersão em solução de NaCl 3,5 %, para o esquema de tintas B, aplicado sobre chapa galvanizada com T-Bend.	193
Figura 226– Resistência do filme para as chapas padrão, envelhecida e dobrada do sistema A.....	195
Figura 227 - Absorção de água (% em volume) em função do tempo de imersão em solução de NaCl 3,5 %, para o esquema de tintas A em chapa fina a frio e galvanizada.	196
Figura 228 – Resistência do filme para as chapas padrão, envelhecidas e dobradas do sistema B.....	197
Figura 229 - Absorção de água (% em volume) em função do tempo de imersão em solução de NaCl 3,5 %, para o esquema de tintas B, em chapa fina a frio e galvanizada.	198
Figura 230 – Resistência do filme para a chapa Fina a Frio.....	199
Figura 231 - Absorção de água (% em volume) em função do tempo de imersão em solução de NaCl 3,5 %, para os sistemas A e B aplicados em chapa fina a frio.	199
Figura 232 – Resistência do filme para as chapas galvanizadas.	200
Figura 233 - Absorção de água (% em volume) em função do tempo de imersão em solução de NaCl 3,5 %, para os sistemas A e B aplicados em chapa galvanizada.	201

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1 – Equações para cálculo da permissividade de misturas.	40
Tabela 2 – Equações utilizadas no trabalho.	47
Tabela 3 – Sistemas utilizados na análise do trabalho.	51
Tabela 4 – Identificação das amostras	63
Tabela 5 – Resultados de peso de camada de fosfato de zinco (tempo 30 s)	65
Tabela 6 – Resultados de peso de camada de fosfato de zinco (15s)	66
Tabela 7 – Peso das camadas de fosfato de ferro (15s)	67
Tabela 8 – Valores obtidos no cálculo do SM do “primer” A.....	68
Tabela 9 – Valores obtidos para o cálculo do SV do “primer” A.	68
Tabela 10 – Valores obtidos para o cálculo do SM do acabamento A.....	69
Tabela 11 – Valores obtidos no cálculo do SM do “primer” B.....	69
Tabela 12 – Valores obtidos para o cálculo do SV do “primer” B.	70
Tabela 13 – Valores obtidos para o cálculo do SM do acabamento B.....	70
Tabela 14 – Tabela dos valores de espessura para as chapas com sistema A.	75
Tabela 15 – Tabela com os valores de espessura para as chapas com sistema B.	76
Tabela 16 – Tabela com os valores encontrados nas medições de brilho e cor para o sistema A.....	77
Tabela 17 – Tabela com os valores encontrados nas medições de brilho e cor para o sistema B.....	77
Tabela 18 – Tabela com os resultados obtidos nos testes físicos para o sistema A.	78
Tabela 19 – Tabela com os resultados obtidos nos testes físicos para o sistema B.	78
Tabela 20 – Resultados das chapas do sistema A.....	79
Tabela 21 – Resultados das chapas do sistema B.....	79
Tabela 22 – Medidas obtidas para o semi-círculo da chapa CFF-A.	92
Tabela 23 – Resultados encontrados na correlação dos gráficos obtidos para a chapa CFF com o sistema A com o circuito apresentado na Fig. 44.....	93
Tabela 24 – Valores aproximados para o semi-círculo para a chapa envelhecida CFF-A.....	98
Tabela 25 – Parâmetros obtidos para CFF-A envelhecida.	99
Tabela 26 – Valores encontrados no circuito para CFF-A com dobra T-Bend de 3 T.	104
Tabela 27 – Resultados encontrados para os parâmetros do circuito na chapa CFF-B.	112
Tabela 28 – Valores de aproximados de Z' para o semi-círculo do gráfico de Impedância.	116
Tabela 29 – Resultados encontrados para os parâmetros do circuito para a chapa CFF-B envelhecida.	117
Tabela 30 – Parâmetros obtidos para a chapa CFF-B com dobra 3T.	122
Tabela 31 – Valores aproximados do semi-círculo para a chapa CZI-A	130
Tabela 32 – Resultados encontrados para os parâmetros na chapa CZI-A	130
Tabela 33 – Resultados dos parâmetros encontrados para a chapa CZI-A envelhecida.	137
Tabela 34 – Resultados dos parâmetros para a chapa CZI-A com dobra 3 T.....	145
Tabela 35 – Resultados dos parâmetros obtidos para a chapa CZI- B padrão.	154

Tabela 36 – Tabela com os parâmetros encontrados para a chapa CZI-B envelhecida.	159
Tabela 37 – Resultados dos parâmetros para a chapa CZI-B com dobra 3 T.	167
Tabela 38 – Dados para o cálculo da absorção de água para a chapa fina a frio A plana.	169
Tabela 39 – Resultados da porcentagem de água em volume para a chapa CFF A plana.	170
Tabela 40 – Dados para o cálculo da absorção de água para a chapa fina a frio A plana.	172
Tabela 41 – Resultados da porcentagem de água em volume para a chapa CFF A plana.	172
Tabela 42– Dados para o cálculo da absorção de água para a chapa fina a frio A com T-bend.	174
Tabela 43 – Resultados da porcentagem de água em volume para a chapa CFF A com T-bend.	174
Tabela 44– Dados para o cálculo da absorção de água para a chapa fina a frio B plana.	176
Tabela 45 – Resultados da porcentagem de água em volume para a chapa CFF B plana.	176
Tabela 46– Dados para o cálculo da absorção de água para a chapa fina a frio B envelhecida.	178
Tabela 47 – Resultados da porcentagem de água em volume para a chapa CFF B envelhecida.	178
Tabela 48– Dados para o cálculo da absorção de água para a chapa fina a frio B com T-Bend.	180
Tabela 49 – Resultados da porcentagem de água em volume para a chapa CFF B com T-Bend.	180
Tabela 50– Dados para o cálculo da absorção de água para a galvanizada A plana.	182
Tabela 51 – Resultados da porcentagem de água em volume para a chapa galvanizada A plana.	182
Tabela 52– Dados para o cálculo da absorção de água para a galvanizada A envelhecida.	184
Tabela 53 – Resultados da porcentagem de água em volume para a chapa galvanizada A envelhecida.	184
Tabela 54– Dados para o cálculo da absorção de água para a galvanizada A com T-Bend.	186
Tabela 55 – Resultados da porcentagem de água em volume para a chapa galvanizada A com T-Bend.	186
Tabela 56– Dados para o cálculo da absorção de água para a chapa galvanizada B plana.	188
Tabela 57 – Resultados da porcentagem de água em volume para a chapa galvanizada B plana.	188
Tabela 58– Dados para o cálculo da absorção de água para a chapa galvanizada B envelhecida.	190
Tabela 59 – Resultados da porcentagem de água em volume para a chapa galvanizada B envelhecida.	190
Tabela 60– Dados para o cálculo da absorção de água para a chapa galvanizada B com T-Bend.	192

Tabela 61 – Resultados da porcentagem de água em volume para a chapa galvanizada B com T-Bend.....	192
Tabela 62 Valores de D_{ap} obtidos a partir dos gráficos de fração de água em volume vs. $t^{1/2}$	194

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

A	- área do capacitor
Ad	- área desprendida
B	- constante da equação 37.
Cc	- capacitância do filme
Cd	- capacitância da Dupla Camada
Cd ^e	- capacitância da dupla camada específica
CFF	- chapa fina a frio (aço sem revestimento)
Cn	- capacitância do capacitor n
CPE	- elemento de fase constante
CZI	- chapa zincada (aço com revestimento de zinco)
D	- coeficiente de difusão
Dap	- coeficiente difusão aparente
D _E	- massa por unidade de volume da espuma
DSC	- Diferencial Scanning Calorimetry
e	- constante dielétrica ou permissividade absoluta
e ₀	- permissividade do vácuo
e _E	- permissividade da espuma
EIS	- Espectroscopia Impedância Eletroquímica
e _p	- permissividade do polímero
e _R	- permissividade relativa
e _{R,n}	- permissividade relativa do material n
e _{R,P}	- permissividade relativa do material polimérico
f	- função qualquer
f	- frequência
h _n	- espessura do elemento n
I(w)	- corrente de frequência angular w
ICTA	- Comitê de Nomenclatura
I _o	- valores máximos de corrente
j	- raiz quadrada de -1
K	- constante
L	- espessura do material
m	- número genérico
M1	- massa da chapa com fosfato
M2	- massa da chapa decapada
MEK	- Metil Etil Cetona
Metl	- massa específica da tinta líquida
MEV	- Microscópio de Eletrônico de Varredura
Ms	- quantidade de água absorvida com o sistema saturado
Mt	- quantidade absorvida no tempo t
n	- constante entre 0 e 1
PMT	- Peak Metal Temperatura

PVC	- Policloreto de Vinila
PVDF	- Polifluoreto de Vinilideno
Q	- capacitância
Q _{corr}	- constante
Q-UV	- câmara com luz UV
R	- resistência
r	- coeficiente de depressão
R ₁	- resistência do eletrólito
R ₂	- resistência do filme
R ₃	- resistência de transferência de carga
R _c	- resistência do filme
R _e	- resistência do eletrólito
R _{oh}	- resistência ôhmica externa ao filme
r _p	- densidade do material sólido polimérico
R _t	- resistência de transferência de carga
SM	- Sólidos por massa
S _n	- área do eletrodo n
SV	- Sólidos por volume
t	- constante de tempo
T _g	- temperatura de transição vítrea
TGA	- Thermal Gravimetric Analyses
UV	- luz ultra-violeta
V(w)	- voltagem de frequência angular w
V _c	- volume de revestimento seco
V _{esp}	- volume específico da película seca
V _o	- valores máximos de voltagem
V _t	- volume de água absorvida no tempo t
W	- componente Warburg
w	- frequência angular
y _n	- fração em volume do elemento n
Z''	- parte imaginária da Impedância
Z(w)	- impedância de frequência angular w
Z'	- parte real da Impedância
Z _c	- Impedância do Capacitor C
Z _{CPE}	- impedância do elemento de fase constante
Z _w	impedância Warburg
	- polarizabilidade

RESUMO

Produtos típicos de uma linha de “Coil Coating” foram analisados utilizando-se a técnica da Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS) com o objetivo de se analisar a influência da conformação pós-pintura e da degradação foto-oxidativa sobre as propriedades protetivas destes sistemas. Esta técnica foi escolhida por ser uma maneira rápida e eficiente de se analisar a “performance” de revestimentos orgânicos, inclusive para os aplicados pela tecnologia “Coil Coating”, e por apresentar boas correlações com os testes acelerados geralmente utilizados para caracterizar o grau de proteção anticorrosiva destes tipos de tinta. Foram analisadas amostras padrão, amostras com dobras típicas de uma linha de “Coil Coating” (T-Bend) e amostras envelhecidas em câmara de luz ultra-violeta. Nas amostras padrão, realizou-se ainda o teste de “Salt Spray” (exposição à névoa salina). Observou-se que a EIS tem uma boa correlação com o teste de “Salt Spray” e que as chapas envelhecidas ou dobradas já não protegem adequadamente o substrato, sendo que o grau de deterioração está relacionado ao tipo de sistema de pintura utilizado.

Palavras-chave: “Coil Coating”; degradação UV; dobra T-Bend;

ABSTRACT

Standard products of a Coil Coating Line were analyzed using EIS (Electrochemical Impedance Spectroscopy) to verify the influence of bending after paint and the solar exposure in the corrosion properties of these systems. This technique was chosen because it is a fast and efficient way to analyze the performance of organic coatings, even for those applied in Coil Coating Line. This technique also demonstrates good correlations with accelerated exposure tests, normally used to characterize the corrosion protection of this system. In this work it was analyzed standard samples, bending samples (typical of a Coil Coating Line – T-Bend) and samples that were exposed in UV chamber. The standard samples were also analyzed in the Salt Spray test (exposure to a salt fog). It was observed that EIS has a good correlation with this accelerated test and that the samples that were bending and exposed to UV do not properly protect the substrate anymore. The grade of deterioration is correlated with the paint system used.

1. INTRODUÇÃO

“Coil Coating” é uma tecnologia muito utilizada nos Estados Unidos e na Europa para proteger substratos metálicos contra a corrosão, através da aplicação de um revestimento orgânico fino e homogêneo. A utilização desta tecnologia vem crescendo devido as vantagens como a reprodutibilidade no processo, os baixos custos e o reduzido impacto ambiental ⁽¹⁾.

Pode-se utilizar vários substratos numa linha de “Coil Coating” e, devido a grande gama de resinas também empregadas, o pré-pintado pode ser utilizado em vários segmentos: na construção civil (portões, painéis, telhas, etc.) na linha branca (geladeira, fogões, freezers, etc.) ou até mesmo na indústria automobilística ⁽¹⁾.

Estes materiais já possuem a superfície acabada e irão passar por vários processos como corte, embutimento, perfuração, dobra, estampagem, com o revestimento orgânico já aplicado na superfície metálica ⁽¹⁾. Esta conformação do metal pode produzir defeitos ou introduzir uma tensão interna no revestimento afetando suas propriedades protetivas⁽²⁾. Numa linha de “Coil Coating”, o teste típico para aprovação do produto é o teste T-Bend, em que a chapa é dobrada e inspecionada visualmente para verificar sua integridade. Entretanto, é possível que pequenos defeitos que não são possíveis de se detectar visualmente reduzam as propriedades protetivas do revestimento sem que haja nenhuma alteração significativa no aspecto da tinta ⁽²⁾.

Outra grande preocupação quanto a utilização do “Coil Coating” é a exposição da resina aos raios solares, pois a luz solar é um importante agente causador da deterioração dos revestimentos (visualmente altera a cor e o brilho da tinta). Para testar a durabilidade de um sistema de pintura, amostras do metal pintado são expostas em condições naturais ou em testes acelerados. Estes testes acelerados simulam as condições ambientais em que se deseja testar o desempenho do revestimento. A câmara de luz ultra-violeta reproduz e acelera a ação dos raios solares na tinta, em conjunto com a temperatura e a condensação.

As propriedades anti-corrosivas dos revestimentos orgânicos são determinadas por um complexo mecanismo que inclui a ação de diferentes fatores.

O comportamento de um sistema protetivo irá depender : das propriedades dielétricas do revestimento, da adesão do revestimento ao substrato, da absorção de água e oxigênio; da penetração de íons, de pigmentos e aditivos inibidores, do envelhecimento da tinta, buracos e poros no revestimento, da característica da superfície do substrato, do pré-tratamento, das condições ambientais e de várias reações eletroquímicas complicadas na interface metal-tinta após a penetração da água e do oxigênio⁽³⁾.

Pretende-se com este trabalho estudar produtos típicos de uma linha de “Coil Coating”, destinado a construção civil. Pretende-se verificar o efeito que a conformação do material pode causar nas suas propriedades protetivas, e se a radiação solar ao degradar a cor e o brilho da tinta afetará também suas propriedades anti-corrosivas. Para este estudo optou-se pela técnica da EIS, que tem demonstrado excelentes resultados no estudo de revestimentos orgânicos, inclusive na tecnologia “Coil Coating”⁽⁴⁻¹¹⁾.

Para cumprir este objetivo, optou-se por utilizar dois sistemas típicos para a construção civil. As amostras foram preparadas no laboratório simulando a aplicação do “Coil Coating” em chapas comuns para a construção civil (galvanizadas) e em substrato de aço carbono (fina a frio) para efeito comparativo. Antes da aplicação, todas as tintas foram caracterizadas física e quimicamente. As análises de EIS foram feitas em chapas planas (padrão), em chapas T-Bend e em chapas envelhecidas por UV.

2. REVISÃO DA LITERATURA

2.1. A CORROSÃO

Como indica Mayne ⁽¹²⁾, as tintas tem sido utilizadas para proteção contra a corrosão de ferro e aço desde tempos muito antigos. Plínio, na sua *Historia Natural* escrita aproximadamente no ano 77 D.C., descreve as propriedades do betume. Também menciona que o ferro é protegido contra formação de ferrugem por uma mistura de chumbo branco, gesso e ácidos graxos. No entanto, a teoria eletroquímica da corrosão desenvolvida no início do século XX somente foi utilizada nas últimas 3 ou 4 décadas para tentar explicar a ação sobre a corrosão e a proteção anticorrosiva das tintas.

Qualquer discussão que considere a prevenção da corrosão metálica em meio aquoso usualmente começa com o modelo eletroquímico da corrosão do aço carbono em eletrólito neutro com quatro etapas principais: a reação anódica, a reação catódica e os caminhos de condução para íons e elétrons. A inibição da reação anódica ou da reação catódica ou uma interrupção do fluxo iônico terá como consequência uma redução significativa da velocidade de corrosão. Logo, as medidas para prevenir a corrosão limitam-se a remover ou suprimir um dos 3 elementos. Um dos métodos mais convenientes e antigos para proteger um substrato dos efeitos prejudiciais do meio ambiente é cobrir com uma barreira polimérica de tinta que atua como isolante. Esta barreira age somente pelas propriedades do polímero ou pela inclusão de pigmentos inertes que aumentam o caminho de difusão através do revestimento, como se observa na Figura 1.

Atualmente são utilizados esquemas de tintas para proteger substratos. Estes esquemas estão compostos por uma tinta primária, de fundo ou base (“primer”), uma tinta intermediária e uma tinta de acabamento. Às vezes, utiliza-se somente tinta de fundo e acabamento.

A tinta de fundo é a que deve conter os elementos que a tornem anticorrosiva. A tinta intermediária busca completar fundamentalmente as características mecânicas do esquema, permitindo atingir maiores espessuras sem comprometê-lo e assegurando assim uma maior resistência iônica. A tinta de acabamento tem como objetivo fundamental dar boa apresentação e permite escolher a cor e textura. Também deve ser escolhida de forma a obter boa resistência à radiação UV quando exposta em ambiente externo.

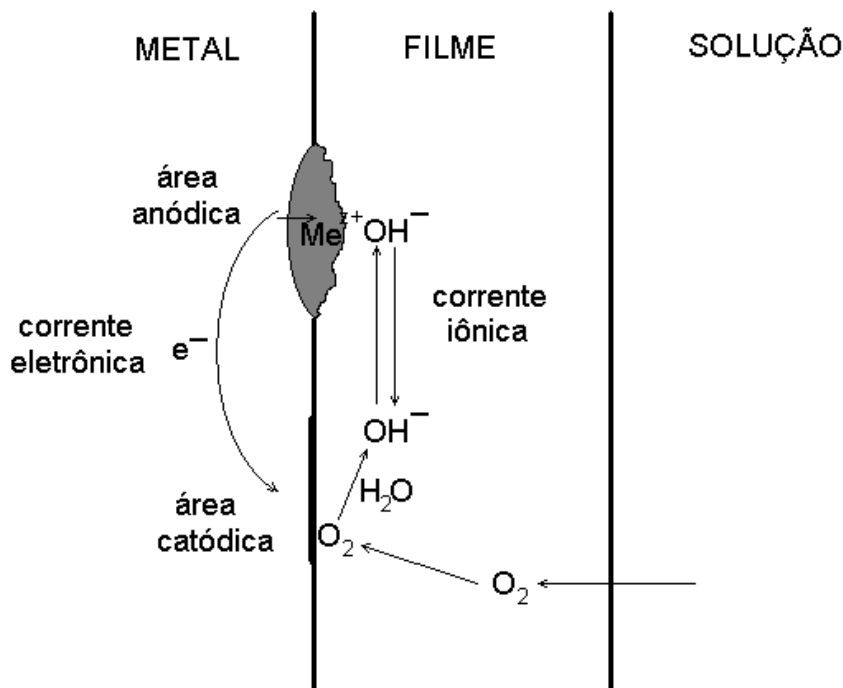
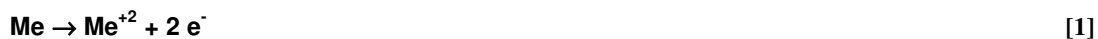


Figura 1. Esquema do processo de corrosão metálica, com as áreas anódica e catódica, o transporte iônico dentro da tinta e o eletrônico no metal.

As tintas, no entanto, não são impermeáveis. Para que o aço seja atacado a uma velocidade média, estimada em $70 \text{ mg.cm}^{-2}.\text{ano}^{-1}$, necessita-se de $11 \text{ mg.cm}^{-2}.\text{ano}^{-1}$ de oxigênio e $30 \text{ mg.cm}^{-2}.\text{ano}^{-1}$ de água ⁽¹³⁾, segundo as equações:



As tintas comumente utilizadas apresentam uma permeabilidade entre 190 e $1120 \text{ mg.cm}^{-2}.\text{ano}^{-1}$ de água e 4 a $53 \text{ mg.cm}^{-2}.\text{ano}^{-1}$ de oxigênio. Por isto, em alguns

casos, a corrosão se reduz por diminuição do fluxo de oxigênio mas, na maioria dos casos, outros mecanismos são os que atuam.

De acordo com o esquema mostrado na Fig.1, nas áreas onde ocorre a redução (áreas catódicas), tanto por diminuição da acidez através do consumo de H^+ como pela redução de O_2 com formação de OH^- , a solução em contato com o substrato age como proteção. Nesta pilha galvânica formada pelas áreas anódicas e catódicas existe um duplo circuito: o dos elétrons no metal e o dos íons circulando pela solução, que pode ser diretamente a solução em que o corpo está mergulhado ou a solução que se forma no interior de todo o filme. Este circuito iônico externo é muito importante.

A proteção por pinturas pode ser dividida em:

- a) proteção pelo retardamento ao movimento iônico,
- b) proteção por pigmentos inibidores de corrosão,
- c) proteção pela presença de pigmentos metálicos,
- d) proteção por produtos de degradação de óleos,

Pela natureza das tintas utilizadas neste trabalho, é de interesse analisar os tipos a) e b) de proteção por pinturas.

A pilha formada entre as áreas anódicas e catódicas faz com que circule corrente. No polímero, essa corrente só pode ser transportada pela migração dos íons dentro da solução formada no interior dele. Assim como em uma pilha convencional, quando há aumento da resistência externa, há uma diminuição da corrente e, neste caso, a corrente é uma medida da corrosão, diminuindo esta quando a resistência cresce. Supondo uma diferença de potencial de 0,5 V entre as áreas anódica e catódica, na ausência de filme e para o caso de uma solução 10^{-2} mol.L⁻¹ de NaCl, a resistência entre essas áreas pode chegar a ser de 0,1 Ω até vários ohms, produzindo-se inicialmente grandes correntes. Quando é colocada uma tinta sobre o substrato, esta resistência pode atingir $10^8 \Omega$, reduzindo drasticamente a corrente e, como consequência, a velocidade de corrosão.

Uma forma de aumentar a resistência do filme é aumentar o caminho livre médio que os íons têm que percorrer das áreas anódicas às catódicas e vice-versa. Isto se dá por agregado de pigmentos. Outra é atrasar o movimento dos íons por absorção na superfície dos pigmentos. Estes dois mecanismos parecem ser a base do uso tão expandido de Fe_2O_3 como pigmento.

No caso da proteção por pigmentos inibidores de corrosão, são introduzidas partículas sólidas no filme de tinta que geram uma solução no interior deste filme com uma concentração razoável de íons capazes de formarem sobre a superfície metálica um filme aderente, bem formado, que impedirá a posterior corrosão. Estes filmes são conhecidos como passivantes. Por exemplo, o óxido ferroso-férrico (Fe_3O_4) não é passivante; ao contrário, o óxido férrico (Fe_2O_3) é passivante, ambos em solução aquosa.

Estes pigmentos devem ser suficientemente solúveis para gerar no interior do filme a concentração crítica necessária para a passivação do substrato, mas não deve ser tão solúvel de modo que desapareçam em poucos meses por dissolução na solução externa, nem ser absorvente de água gerando bolhas que comprometem a aderência do filme de tinta. O tetroxicromato de zinco satisfaz estas necessidades.

A oxidação do substrato metálico sob o filme de tinta indica que os íons agressivos, água e oxigênio, atingiram a superfície metálica e começaram as reações eletroquímicas responsáveis pela corrosão. Segundo R. Fernández Prini e col. ⁽¹⁴⁾ para compreender o mecanismo de proteção dos revestimentos orgânicos são seguidas 3 linhas de estudo gerais:

- a. medidas eletroquímicas: caracterização do desempenho da tinta pela medição do potencial de repouso (ou de corrosão) e a resistência de polarização ⁽¹³⁾, alguns autores propõem circuitos equivalentes para compreender o comportamento eletroquímico dos filmes de tinta;
- b. propriedades de membrana dos filmes de tinta: medidas de resistência elétrica, determinação das capacidades de troca iônica, permeoseletividade e permeabilidade dos diferentes íons através do filme;
- c. barreira difusional e propriedades mecânicas: determinação de permeabilidade de água e oxigênio, entrada de água, influência na aderência, morfologia do filme de tinta e dureza.

Freqüentemente se observa que o critério de desempenho das tintas baseado em uma das linhas de pesquisa citadas está em contradição com a evidência obtida das outras duas e com os testes acelerados clássicos. É necessário possuir uma visão global dos problemas envolvidos na avaliação do desempenho de um revestimento. Um outro fator que dificulta o trabalho é a obtenção de corpos-de-

prova reproduzíveis já que as informações obtidas das experiências de laboratório e de campo demonstram alta dependência deste fator.

2.1.1 Mecanismos de Ruptura de Revestimentos Orgânicos ⁽¹⁵⁾

As falhas mais comuns detectadas nos revestimentos orgânicos de metais são a delaminação e a formação de bolhas (empolamento). Os mecanismos que produzem os dois tipos de falha são similares mas ainda não está claro se trata-se do mesmo fenômeno. Dentro de cada tipo de falha há sub-classificações que podem ou não ser importantes para um determinado sistema. Os componentes de um sistema são o substrato, o revestimento e o ambiente ao qual está exposto. Os fatores que afetam o desempenho de um sistema incluem o preparo de superfície, a aplicação do revestimento, o regime de cura e a integridade do filme.

Os mecanismos de formação de bolhas dos revestimentos sobre metais foram estudados por Gay ⁽¹⁶⁾ que encontrou que todos os sistemas examinados mostraram quatro aspectos comuns:

- quanto maior a pressão osmótica do líquido de imersão, menor o grau de empolamento,
- o fluido dentro das bolhas formadas por imersão em água de mar era quase sempre alcalino e seu conteúdo de cloretos menor que o da água de mar,
- o aspecto do aço sob estas bolhas era geralmente brilhante e livre de corrosão,
- as áreas de empolamento estavam freqüentemente associadas com áreas adjacentes de corrosão.

Na maioria dos casos, antes de ocorrer o empolamento, era observada corrosão leve em alguns pontos do revestimento e nenhuma quantidade importante de bolhas se formava onde não existia corrosão. A sequência sugerida de empolamento foi então:

- filme de tinta se embebe de água da solução, possivelmente contendo algum sal dissolvido,

- eventualmente, líquido suficiente contendo íons cloreto chega até a superfície do metal e ativa sítios de corrosão na interface,
- a corrosão ocorre nas áreas anódicas sob o filme, gerando-se íons hidroxilo nos sítios catódicos,
- ambiente alcalino nos sítios catódicos debilita ou destrói a adesão do filme no entanto se produzem substâncias osmoticamente ativas na interface metal/tinta,
- a presença destas substâncias na interface proporciona a passagem osmótica de água através do filme.

O princípio de transferência osmótica de água através do revestimento foi também adotado por Mayne ⁽¹⁷⁾ que concluiu que a contribuição osmótica à transferência de água era muito menor.

A Fig.2 representa esquematicamente as etapas de formação de uma bolha por pressão osmótica. A figura 2 A mostra uma camada interfacial de água em contato com sais solúveis, na figura 2 B os sais tem formado uma solução concentrada e finalmente na figura 2 C se representa o estágio quando formou-se a bolha .

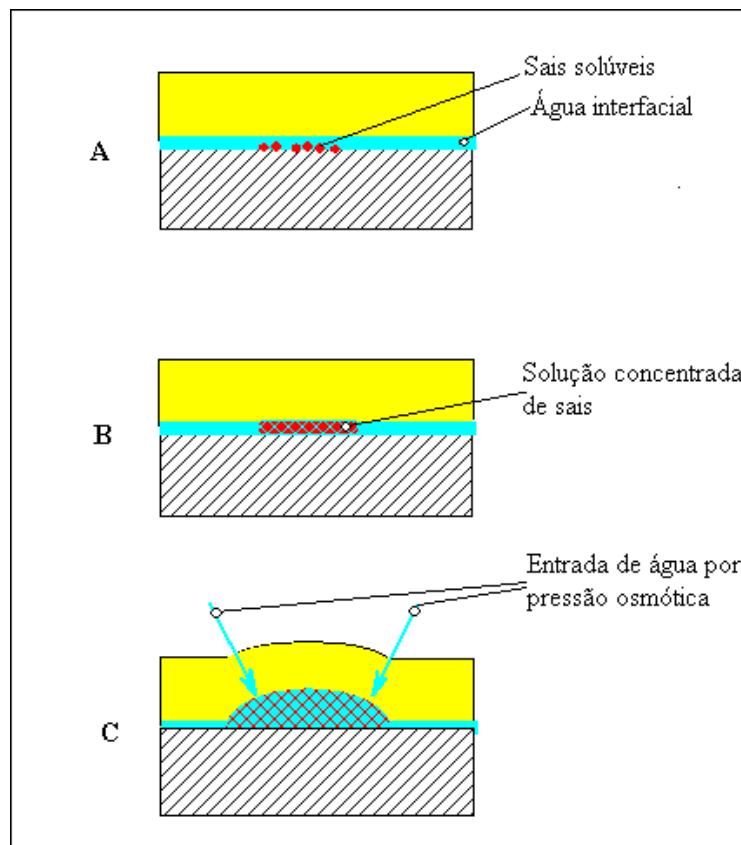


Figura 2 - Estágios no desenvolvimento de um bolha formada por pressão osmótica.

Outra forma de ocorrer a formação da bolha é por empolamento catódico. A maior parte da literatura trata deste tipo de falha. É o resultado de um ambiente alcalino sob o revestimento causado pela reação catódica, associada com corrosão que ocorre em um sítio danificado do filme. Na Fig. 3, mostra-se o mecanismo de falha que pode ocorrer quando um filme contendo um defeito é exposto a um meio corrosivo, com possibilidade de ocorrer as seguintes reações:

anódicas



catódicas

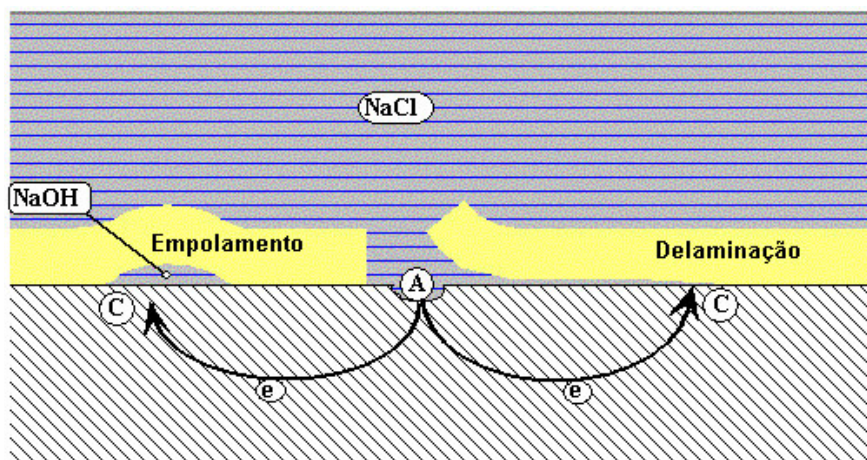


Figura 3 - Conseqüências possíveis de um revestimento danificado.

A falha pode tomar a forma de um dano mecânico do revestimento ou pode ser uma falha interna da tinta, como um poro. O primeiro pré-requisito para este tipo de falha é que o substrato deve suportar uma reação catódica. No caso de um ambiente neutro ou alcalino a reação catódica pode ser a redução do oxigênio. Testes com aço revestido com polibutadieno polarizado catodicamente e exposto a solução de NaCl ⁽¹⁸⁾ mostraram que os corpos-de-prova desenvolveram empolamento, sendo que a solução contida nas bolhas possuía alto valor de pH após 7 dias. Nestes corpos-de-prova não foram provocados danos de forma intencional.

Assim como o empolamento catódico, a delaminação catódica é também o resultado da alcalinidade na interface, resultado da atividade catódica sob o revestimento. Está associada com falhas, inerentes ou induzidas, no revestimento. A polarização catódica pode ser uma conseqüência tanto da corrosão no ponto danificado ou da aplicação da proteção catódica.

O mecanismo de delaminação foi estudado por diferentes pesquisadores ⁽¹⁹⁻²²⁾, inclusive em filmes aplicados sobre camadas de conversão de fosfatos ⁽²³⁾, onde

os autores consideram os efeitos do pH e dos cátions alcalinos envolvidos. Os autores encontram que, aumentando o pH de 11.5 para 13.5, aumenta-se a velocidade de dissolução dos íons fosfato da camada de conversão. A respeito do tipo de cátion, os pesquisadores encontraram que o Na foi o mais efetivo na dissolução da camada (1.6, 2.6 e 4.1 vezes K, Cs e Li respectivamente). A dissolução da camada de conversão de fosfatos parece ser, então, a principal causa de corrosão quando este tratamento de superfície é utilizado antes do processo de pintura.

2.2 DEGRADAÇÃO DAS TINTAS

A estabilidade física e química a longo prazo é a condição fundamental para a obtenção de revestimentos orgânicos com durabilidade. Há muitas causas para a deterioração dos revestimentos orgânicos, e a falha do revestimento geralmente ocorre devido a múltiplas causas. As causas mais comuns de degradação são: UV/radiação visível, água, oxigênio, tensão interna, tensão mecânica, temperatura, agentes químicos, abrasão, etc. O interesse deste trabalho está no efeito causado pela exposição à luz solar (foto-oxidação) e pela conformação (dobra) do material com a tinta já aplicada ⁽²⁴⁾.

2.2.1 Intemperismo Artificial

O intemperismo é causado por radiação UV, temperatura e umidade, e seu mecanismo geral é relativamente conhecido. A foto-oxidação induzida pela radiação UV pode produzir, entre outros efeitos, a oxidação das ligações duplas, cisão de segmentos de polímeros e entrecruzamentos, no entanto a alta temperatura e umidade produzem degradação térmica e hidrólise. Todos estes processos mudam a composição do revestimento, agindo contra sua estabilidade química. Como resultado, a resistência do revestimento diminui e aumentam as tensões higro-

térmicas afetando negativamente a adesão e coesão do mesmo. Os resultados práticos diretos são conhecidos: destacamento e/ou geração de trincas do revestimento que causa degradação dos substratos ⁽²⁵⁾.

Para simular o efeito do intemperismo causado pela luz solar utilizam-se câmaras com luz UV (Ultra Violeta), que é a responsável pela maior parte desta degradação. Nestas câmaras, ocorre alternadamente a exposição da resina a luz UV e depois a umidade e condensação para simular as condições naturais de exposição.

As lâmpadas utilizadas nestas câmaras são lâmpadas UV-A ou UV-B. As lâmpadas UV-A não degradam tão rápido o material quanto a luz UV-B mas são as que fornecem a melhor correlação com a exposição natural. As lâmpadas UV-B incluem ondas de menor comprimento e são responsáveis pela maior degradação da resina ^(26,27).

A degradação fotoquímica é causada por fótons de luz que quebram as ligações químicas. Para cada tipo de ligação há uma linha limite de comprimento de luz com energia suficiente para causar a reação. Qualquer luz com comprimento de onda menor que este limite quebra a ligação ^(26,27).

A maioria da literatura encontrada analisa o efeito de absorvedores de UV empregados na composição das tintas ⁽²⁸⁻³²⁾. O efeito mais aparente desta degradação causada por radiação UV é a modificação do brilho e da cor da tinta devido a um aumento da rugosidade da superfície da tinta. Esta degradação também leva a uma diminuição das propriedades de barreira do revestimento, o que diminui sua resistência e aumenta a absorção de água ⁽³³⁾.

2.2.2. Conformação

Poucos estudos foram encontrados na literatura a respeito da influência da conformação do metal nas propriedades protetivas dos revestimentos orgânicos de "Coil Coating" ^(1, 3, 34) e a maior parte deles utilizou a conformação do mandril cônico ou a deformação uniaxial, sendo que somente um utilizou a dobra T-Bend ⁽⁹⁾, mas não com o objetivo de se analisar o efeito da conformação.

Nestes estudos foi observado que, conforme o grau de deformação, pode ou não ocorrer a deterioração da tinta. Vários testes de microscopia eletrônica demonstraram um aumento da rugosidade na área submetida ao esforço de elongação, possivelmente resultante da relaxação e ruptura de cadeias poliméricas bem como do movimento de partículas de pigmentos. Amostras cuja elongação do aço foi até a ruptura apresentaram um enrugamento na tinta e muitos buracos na superfície. Em alguns graus de deformação não se observa estes defeitos (buracos), mas após a imersão da amostra em água, vários “buracos” aparecem, aparentemente devido a perda de pigmentos. Amostras sem deformação permanecem intactas após a imersão ⁽¹⁾. Esta diferença ocorre devido ao desprendimento da interface polímero/pigmento. A tensão reduz a interação polímero/pigmento.

Também deve ser levado em conta o fato de que apesar de não se observar nenhuma trinca visualmente, o substrato abaixo da tinta pode trincar, principalmente quando o substrato utilizado é o zincado ⁽²⁾.

2.3. A LINHA DE “COIL COATING”⁽³⁵⁾

Uma linha típica de “Coil Coating” consiste de quatro partes principais: entrada, seção de pré-tratamento, processo e a saída. A Fig. 4 apresenta um desenho esquemático típico de uma linha de “Coil Coating”.

A entrada consiste de uma grampeadora (para unir as bobinas), de uma pré-limpeza e de um acumulador de chapa disponível para entrar em processo e que permite que a linha seja contínua.

Na seção de pré-tratamento ocorre uma limpeza alcalina da chapa e a aplicação de uma fina camada de conversão. Esta camada é aplicada em tanques que contêm soluções químicas com temperatura e concentrações definidas, garantindo o crescimento adequado das camadas. Dependendo do substrato e da aplicação final, diferentes produtos são utilizados nestas etapas de conversão.

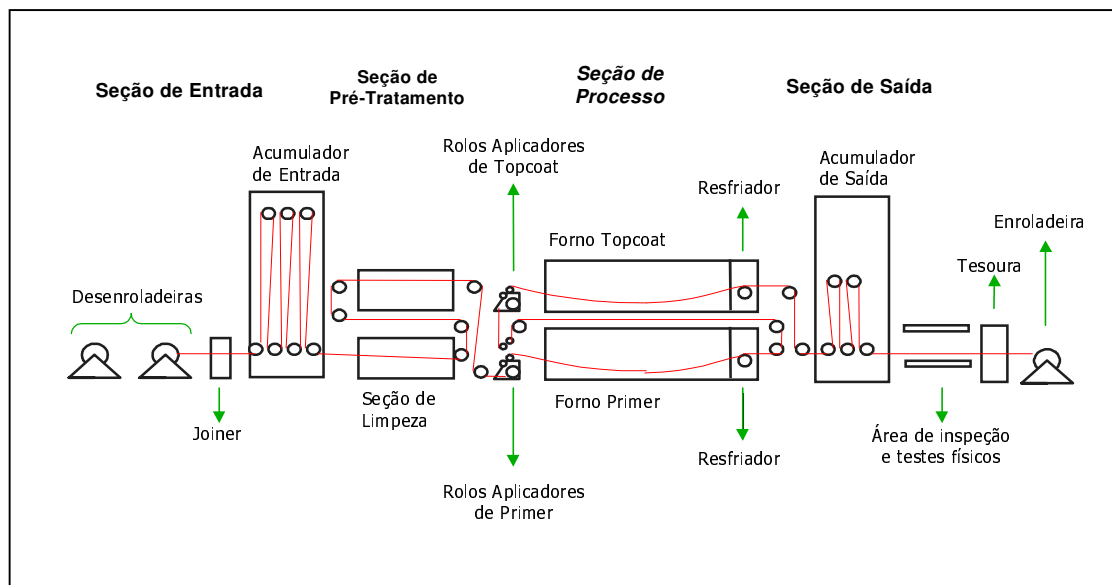


Figura 4– Desenho esquemático de uma linha de Coil Coating.

Após a obtenção da camada inerte de conversão, para um aumento da proteção anticorrosiva, geralmente é aplicado um enxágüe ácido com solução

passivadora de sais de cromo. Atualmente esta aplicação é feita através de um Aplicador Químico (*Chem Coater*) em substituição a um banho tradicional. Esta alternativa traz como vantagem a não formação de efluentes contendo cromo, que requerem posterior tratamento antes do descarte final.

A seção de processo é a parte da linha onde são aplicados os revestimentos orgânicos. Nesta seção, a chapa já tratada recebe a aplicação da tinta. Num primeiro estágio é aplicada uma tinta de fundo (*primer*), com finalidade anticorrosiva, que também permitirá uma melhor aderência das camadas de acabamento. Esta camada de fundo pode ser aplicada em ambos os lados das tiras.

A aplicação de tintas, sejam de fundo ou acabamento, é feita por um rolo revestido (com uma camada de poliuretano de dureza e rugosidade controladas) em contato com a superfície a ser pintada. Este rolo aplicador recebe a tinta através do contato com outro rolo parcialmente imerso em bandeja contendo tinta (Fig.5). As pressões de contato (rolo/rolo e rolo/chapa) e as velocidades superficiais e sentido de rotação de cada rolo são controlados rigidamente para garantir espessura e características de acabamento final.

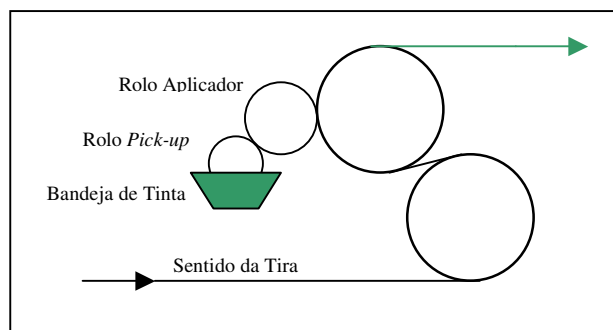


Figura 5– Desenho esquemático do aplicador de tinta.

Após receberem a aplicação da tinta, as superfícies são dirigidas para a estufa, onde o revestimento irá sofrer a cura. Nesta etapa, a tira é suspensa por toda a extensão da estufa, evitando a danificação da superfície recém pintada. Para obtenção de cura adequada, as temperaturas das zonas do forno necessitam ser ajustadas em função das dimensões da tira, das características do revestimento e da

velocidade da linha. O tempo de residência na estufa é de aproximadamente 26 segundos, quando em velocidade máxima de processo.

Estando curada, a tinta pode então ser resfriada e receber a camada de acabamento, através de outro conjunto aplicador de tinta. A seqüência de cura deste revestimento é similar a do *primer*.

Os controles de espessura são efetuados com o auxílio de medidores *on-line* localizados após cada etapa de aplicação de tinta. Estes medidores registram e indicam à operação a espessura da camada atual aplicada, permitindo o ajuste rápido e eficiente deste parâmetro, evitando desperdícios e garantindo a qualidade e uniformidade do sistema de pintura.

Da mesma forma, para verificação da cor do acabamento final a linha também possui medidor *on-line* de cor de revestimentos. As variações de cor são indicadas e registradas, permitindo maior rapidez dos ajustes dos parâmetros que a afetam, como espessura do filme de tinta, temperaturas das zonas das estufas, etc.

Após a aplicação do revestimento a tira é dirigida para a seção de saída, onde as bobinas são visualmente inspecionadas e são retiradas amostras para o controle de qualidade. Nestas amostras são realizados vários testes físico-químicos para comprovação das características do produto. Os testes rotineiramente realizados são: cor, espessura, flexibilidade (*T-Bend Test*), aderência, impacto, cura (*Rub Test*) e dureza ⁽⁹⁾. Além destes ensaios rápidos realizados durante a fabricação, são aplicadas rotinas de ensaios prolongados de desempenho para certificação das propriedades anticorrosivas dos sistemas de pintura.

Abaixo está um desenho de uma chapa pré-pintada com as suas camadas. Todas estas camadas são obtidas com um único passe na linha.

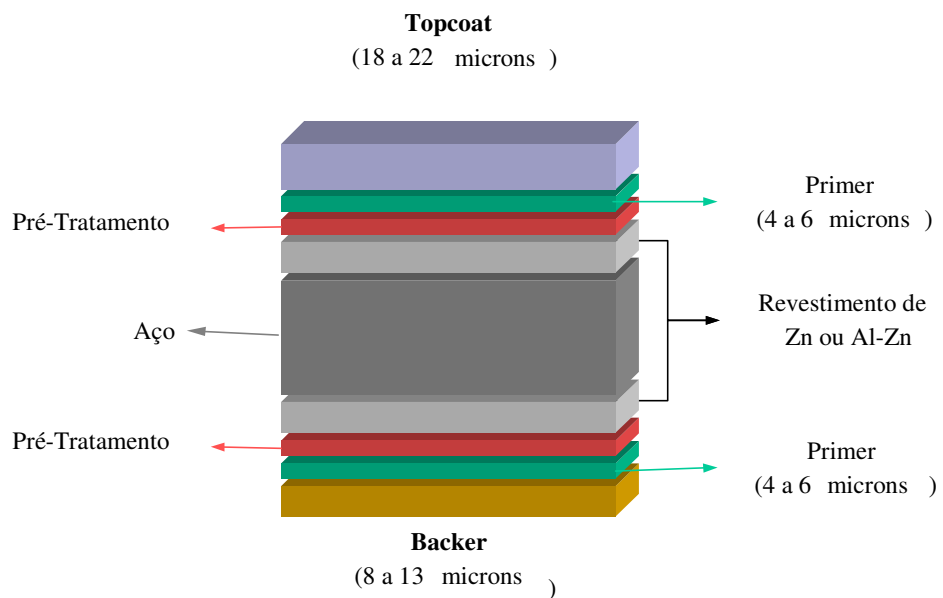


Figura 6–Desenho de uma chapa pré-pintada com suas camadas.

2.4. PRÉ-TRATAMENTO

Uma etapa importante no processo de “Coil Coating” é a seção de pré-tratamento, pois a durabilidade da tinta está diretamente relacionada à eficácia deste sistema de pré-tratamento sobre o substrato. O objetivo do tratamento da superfície dos metais antes da pintura é o de permitir uma boa aderência da tinta e impedir o desenvolvimento dos processos de corrosão.

O processo mais aceito como base para pintura, desenvolvido para aço e aço galvanizado, é o processo de fosfatização ^(36,37). Este processo compreende muitas etapas como a limpeza da chapa, o seu condicionamento, a fosfatização e a passivação ^(38,39).

A limpeza tem por objetivo retirar o óleo e as sujidades da chapa para que se obtenha uma boa adesão da camada de fosfato.

O condicionamento da superfície é recomendável quando a finalidade da fosfatização é a pintura e se utiliza fosfato de zinco no pré-tratamento, porque o controle do crescimento dos cristais e sua morfologia é de suma importância para a otimização do desempenho do sistema ⁽³⁷⁾. Geralmente este condicionamento é obtido pela adição de refinadores de camada. Os sistemas mais utilizados consistem em tratar a superfície com uma solução coloidal de fosfato de titânio. As partículas coloidais são atraídas eletrostaticamente sobre as zonas catódicas do metal a ser tratado, formando núcleos, que dão origem a cristais de fosfato⁽³⁶⁾.

As camadas obtidas na fosfatização são porosas e minúsculas superfícies do metal de base ficam expostas ao ar. O último tratamento depois da fosfatização tem por finalidade a passivação dessas áreas expostas entre os cristais e o fechamento dos poros⁽⁹⁾. Para este fim, emprega-se com sucesso soluções diluídas de ácido crômico parcialmente reduzido em sais de cromo trivalente ou sais de cromo trivalente. Existem também, produtos a base de ácido tânico e de molibdênio, cuja ação inibidora sobre o aço fosfatizado é eficiente⁽³⁶⁾.

2.4.1 Compostos para Fosfatização

Geralmente, numa linha de “Coil Coating”, o tipo de pré-tratamento esta correlacionado com o tipo de substrato a ser utilizado. Para o aço sem revestimento (fina a frio) utiliza-se normalmente o fosfato de ferro e, para o aço galvanizado o fosfato de zinco.

2.4.1.1 Fosfato de ferro II

Atualmente os banhos mais utilizados são os que contém fosfatos de metais alcalinos ou de amônio e aceleradores. São constituídos de uma mistura de fosfato de ferro, vivianita $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, e cerca de 70 a 80% de óxido de ferro, a magnetita Fe_3O_4 , portanto não é uma camada formada unicamente de fosfatos⁽³⁸⁾.

As camadas de fosfato de ferro obtidas a partir de metais alcalinos ou de amônio são excelentes bases para a pintura, no entanto só são adequadas em ambientes de agressividade moderada, não devendo ser utilizadas em ambientes muito úmidos ou em ambientes de imersão contínua, pois nestas condições os óxidos presentes na camada transformam-se em outros óxidos não-protetores. Este tipo de camada apresenta baixo custo e facilidade de controle.

2.4.1.2 Fosfato de zinco

As camadas são obtidas a partir de banhos contendo ácido fosfórico e fosfato diácido de zinco, além de aceleradores. Apresentam custo mais elevado. São formadas por fosfato tetrahidratado de zinco, hopeíta $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, e fosfato duplo de ferro e zinco tetrahidratado, fosfofilita $\text{Zn}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ⁽³⁸⁾. A parte da camada mais próxima do substrato é rica em ferro e a mais externa é rica em zinco.

As camadas a base de zinco constituem-se em excelentes bases para a pintura, sendo preferidas aos fosfatos a base de ferro em ambientes mais agressivos. A espessura da camada pode variar de 1g/m^2 a 43g/m^2 .

2.4.2 Mecanismo de Formação da Camada de Fosfato

Quando um metal reativo entra em contato com as soluções dos compostos para fosfatização, inicia-se um processo de decapagem e a concentração do ácido fosfórico livre é reduzida na superfície metal/líquido, então, o fosfato primário precipita sob a forma de fosfato terciário^(36,38). O mecanismo de deposição da camada de conversão do fosfato envolve então, a dissolução anódica das camadas superficiais do substrato metálico, acompanhado de um aumento no pH da interface metal/solução devido as reações catódicas e a formação e deposição de um fosfato terciário insolúvel⁽³⁷⁾. O esquema da formação da camada de fosfato está representado na Fig. 7 abaixo.

Pelo fato dessas reações ocorrerem na superfície metálica, os íons do metal dissolvido são parcialmente incorporados na camada.

Quando a concentração de íons ferrosos é muito baixa a camada será rica em hopeíta. Esta camada é pouco resistente a meios alcalinos e apresenta desempenho insatisfatório quando utilizado como base para pintura. A medida que a concentração de íons ferrosos no banho aumenta, a camada fosfatizada vai ficando também rica em fosfilita. Este tipo de camada é a desejada.⁽³⁸⁾

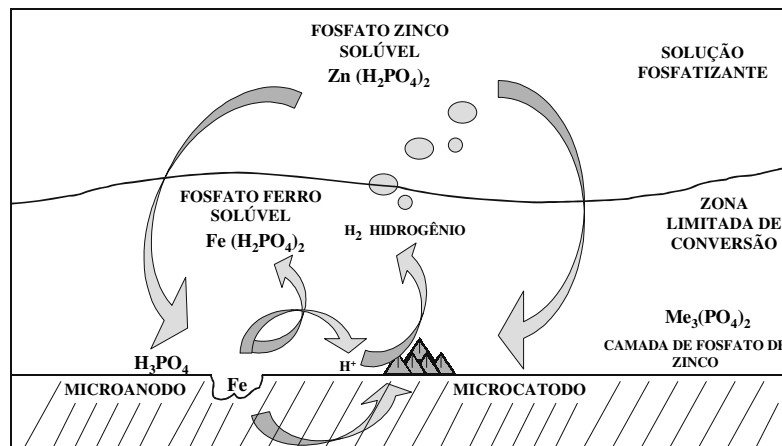


Figura 7— Esquema da formação da camada de fosfato.

Quando o teor de íons ferrosos torna-se muito elevado, o efeito benéfico da presença de íons ferrosos é revertido: ocorre só fosfofilita. Ocorre uma diminuição da resistência a corrosão e as camadas tornam-se inadequadas para uso pois além da fosfofilita ocorre a formação da Fe-hurealita que reduz a estabilidade da camada fosfatizada em exposições atmosféricas ⁽³⁸⁾.

A forma dos cristais de fosfato de zinco (hopeita) e zinco e ferro (fosfofilita) varia com as condições de trabalho. A agitação, em especial, tem um efeito marcante. Sob forte agitação da solução fosfatizante, como no processo a jato, os cristais se apresentam sob a forma de escamas orientadas sob diversos ângulos, dando a impressão de agulhas, quando observadas no microscópio. No tratamento por imersão (baixa agitação) os cristais se apresentam sob a forma de pequenos cubos, formando uma camada compacta altamente favorável à aplicação das tintas ⁽³⁸⁾.

2.4.3. Caracterização da Camada de Fosfato⁽³⁸⁾

Geralmente para se caracterizar uma camada de fosfato são utilizados os seguintes parâmetros:

- *Aspecto visual:*

O exame visual da camada fosfatizada já permite verificar algumas de suas características tais como: a estrutura, a cor, a homogeneidade, a presença de contaminações e produtos de corrosão.

De uma maneira geral, as camadas fosfatizadas devem ser uniformes, livres de pontos ou áreas não fosfatizadas e de depósitos de qualquer natureza.

- *Determinação da massa de fosfato por unidade de área:*

A massa de fosfato é determinada através da perda da massa de uma amostra de área conhecida quando imersa em uma solução decapante.

Geralmente para aço sem revestimento utiliza-se como solução decapante o Ácido Crômico e para o aço galvanizado utiliza-se o Hidróxido de Amônio/Dicromato de Amônio.

- *Tamanho dos grãos:*

O tamanho de grão é observado através de análise no MEV (Microscópio Eletrônico de Varredura). Geralmente para fosfatizações que antecedem pintura deseja-se grãos pequenos, menores que 10 μm .

2.5. TINTAS PARA “COIL COATING”^(35,40)

Como já foi dito, existem muitos tipos de resinas empregados em “Coil Coating”. Podemos classificar as tintas de acordo com o veículo (resina orgânica) que as compõem. Neste caso, temos cinco grupos principais: poliéster, poliéster siliconizado, epóxi, PVC (Policloreto de vinila) e PVDF (Polifluoreto de Vinilideno).

- Poliéster:

São as tintas mais utilizadas em “Coil Coating”, representando mais da metade do volume de tintas utilizado neste setor. Apresentam inúmeras variações na sua composição química, peso molecular ou quantidade de ramificações nas cadeias. Pode-se ajustar também a quantidade de grupos reativos, aumentando ou diminuindo a quantidade de ligações cruzadas após a cura, alterando flexibilidade, resistência química, etc. Estas variações podem ser controladas, de forma a se obter as propriedades desejadas.

As tintas a base de poliéster são caracterizadas por apresentarem excelente flexibilidade e adesão ao metal, razão de serem largamente utilizadas também como “primer”. Também apresentam razoável retenção de cor e brilho e dureza aceitável. São empregadas principalmente no mercado de construção civil, para telhados e tapamentos laterais, e em aplicações da linha branca.

Abaixo está o exemplo de uma molécula de poliéster.

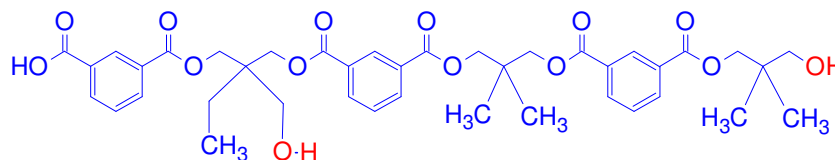


Figura 8— Exemplo de uma molécula de poliéster de funcionalidade 2.

- *Poliéster Siliconizado:*

Variação das tintas poliéster, apresentam átomos de silício nas cadeias principais, conferindo maior resistência química. Por este motivo, apresentam um desempenho melhor frente às intempéries do que as resinas poliéster tradicionais, conferindo uma melhor retenção de brilho e cor.

Apresentam um preço ligeiramente superior que as tintas à base de resina poliéster. Sua utilização ocorre principalmente no mercado de construção civil.

- *Epóxi:*

Da mesma forma que as resinas poliéster, as resinas epóxi possuem uma grande variedade de tipos em função de variações em sua composição e peso molecular. Possuindo uma maior quantidade de grupos reativos, apresentam uma grande densidade de ligações cruzadas, principalmente quando curadas com aminas ou poliisocianatos. Esta alta densidade de ligações cruzadas é responsável por criar uma maior barreira para água, oxigênio e ácidos, mesmo em camadas finas de revestimento.

Essa excelente resistência química é responsável pela sua utilização, quase que exclusiva, em revestimentos protetivos de embalagens. Outra grande qualidade destas resinas é a adesão. Os pontos negativos desta classe são a baixa flexibilidade e a fraquíssima resistência à radiação UV, sendo contra-indicados para aplicações externas.

Por estes motivos, além da utilização citada acima, as resinas epóxi são empregadas também como “*primers*” e para utilizações abrigadas das intempéries.

Abaixo está um exemplo de molécula de epóxi.

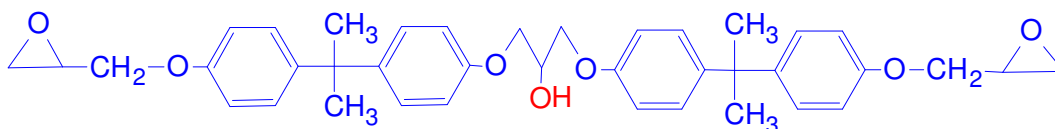


Figura 9— Exemplo de uma molécula de epóxi líquida.

- *PVC*:

As tintas baseadas neste tipo de resina, diferentemente dos demais citados, são aplicadas em filmes espessos (80-200 μm). Por possuírem alta temperatura de transição vítrea ($T_g \approx 80^\circ\text{C}$), apresentam condições favoráveis de flexibilidade, não sendo danificadas mesmo em situações de estampagem profunda de peças. Além disso, apresentam excelente resistência contra a corrosão.

Este tipo de resina tem aplicação limitada em áreas tropicais, onde a incidência de raios solares é elevada. Com temperaturas elevadas o filme perde dureza e se degrada, diminuindo a resistência ao intemperismo. Seu uso é difundido para telhados e tapamentos, principalmente no norte da Europa, onde as temperaturas são mais amenas. Também é utilizado para aplicações internas onde a umidade é elevada.

- *PVDF*:

É a tinta mais nobre empregada em processos de pré-pintura. É uma resina sólida que necessita ser utilizada em conjunto com resinas acrílicas na proporção usual de 70:30. Sua característica principal é a estabilidade frente ao intemperismo. Como aspecto negativo podemos citar a baixa dureza e resistência frente a solventes.

Sua utilização principal é na construção civil e tem seu emprego limitado devido ao preço elevado, quando comparado com as demais tecnologias. Mesmo assim, devido ao seu desempenho superior, nos últimos anos tem aumentado sua participação, principalmente no mercado norte americano.

2.6. A TÉCNICA DE EIS

A Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS – Electrochemical Impedance Spectroscopy) fornece uma rápida e conveniente técnica para avaliar o desempenho de metais com revestimento orgânico^(3,4,6,41-45). A EIS tem demonstrado ser uma ferramenta muito útil na obtenção de parâmetros específicos dos sistemas de revestimentos orgânicos. Esta técnica tem sido utilizada para prever a proteção à corrosão, a porosidade do filme, a absorção de solução no filme e as propriedades de deterioração do filme. Variáveis como teor de sólidos, densidades de entrecruzamento, temperatura de cura, tipos de solventes e teor de voláteis (VOC) são avaliados através desta técnica. O espectro de impedância permite uma rápida caracterização do filme até mesmo quando não ocorre deterioração visual⁽⁶⁾.

2.6.1 Fundamentos

A técnica é baseada na aplicação de uma contínua perturbação a um sistema em repouso e subsequente análise da relaxação do sistema eletroquímico para um novo estado de repouso.^(46,47) O tempo gasto com esta relaxação é conhecido como constante de tempo, τ , e é dada por:

$$\tau = RC \quad [7]$$

onde, R é a Resistência (em ohms) e C a Capacitância (em Farads) do sistema. A análise deste processo de relaxação fornece informações a respeito do sistema⁽⁴⁷⁾. A taxa da resposta a perturbação é uma função de transferência. Quando a perturbação aplicada é um potencial a.c. e a resposta é uma corrente a.c., a função de transferência é uma Impedância. Para simplificar os cálculos, a perturbação e a resposta são transformados de uma função do tempo para o domínio da frequência, via Transformada de Laplace. No domínio da frequência, processos rápidos (com

baixos valores de τ) ocorrem a altas frequências enquanto processos lentos (com altos valores de τ) ocorrem a baixas frequências. A frequência em torno de qual um processo ocorre pode ser escrita por:

$$f = 1/2\pi \tau \quad [8]$$

Então, propriedades dipolares (relacionadas ao revestimento) devem ser estudadas a altas frequências e propriedades de superfície (relacionadas a reações no metal) a baixas frequências ^(3,47).

A Impedância também pode ser considerada como a “resistência” ao fluxo de corrente alternada,

$$V(w) = I(w) \times Z(w) \quad [9]$$

onde V e I são amplitudes de onda para o potencial e corrente, respectivamente, e Z é a Impedância. Dois diferentes componentes contribuem para a Impedância. Um é devido a resistência e é conhecido como componente reativo ou real. O outro deriva de elementos de um circuito a.c. como capacitores, indutores, etc. e é conhecido como passivo ou imaginário ⁽⁴⁷⁾. Quando uma voltagem alternada é aplicada a um capacitor, o resultado da onda da corrente terá uma defasagem de 90° em relação a onda da voltagem. Devido a esta razão, é conveniente introduzir uma notação complexa pela incorporação do número complexo j onde

$$j^2 = -1 \quad [10]$$

Então, se o sistema é perturbado por um potencial senoidal variando com o tempo τ conforme :

$$V(t) = V_0 \exp(j\omega t) \quad [11]$$

e sua resposta é

$$I(t) = I_0 \exp(j\omega t - \theta) \quad [12]$$

o sistema é linear. V(t) e I(t) são os valores instantâneos e V₀ e I₀ os valores máximos da onda do potencial e da corrente, respectivamente. θ é a diferença de fase do ângulo e ω é a frequência angular em radianos dada por :

$$\omega = 2\pi f \quad [13]$$

onde f é a frequência. Usualmente uma baixa voltagem a.c. de aproximadamente 10 mV é aplicada para manter o sistema linear ⁽⁴⁷⁾.

2.6.2 Interpretação dos Dados

A interpretação das medidas de EIS geralmente é feita através da correlação dos dados de impedância com um circuito elétrico equivalente que representa os processos físicos que estão ocorrendo no sistema em investigação ou através de gráficos. O gráfico de $Z(j\omega)$ medido a diferentes frequências é chamado de “Nyquist”, diagrama de impedância ou espectro de impedância. A outra representação é chamada de “Bode”, que apresenta o logaritmo do módulo da impedância ($\log|Z|$) e o deslocamento de fase como função do logaritmo da frequência.

2.6.2.1 Circuito Equivalente

O maior problema em se utilizar circuitos equivalentes é decidir qual circuito equivalente específico, em uma infinidade de possibilidades, deverá ser utilizado.

O mais freqüente e comumente usado quando se está estudando revestimentos orgânicos em superfícies metálicas, é o circuito representado na Fig.10⁽⁴⁸⁾, onde C1 é a Capacitância do filme, R1 é a Resistência do eletrólito e R2 é a resistência do filme de tinta.

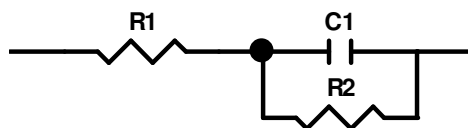


Figura 10 – Esquema exemplificando o circuito para revestimentos orgânicos intactos.

Geralmente utiliza-se este modelo para revestimentos orgânicos livre de defeitos (poros ou imperfeições).

Quando existe um defeito no revestimento utiliza-se mais componentes no circuitos^(6,48,49,50): Agora, ocorre o aparecimento da Capacitância da Dupla Camada

(C2), a Resistência de Transferência de Carga (R3) e o componente Warburg (W1) representados na Fig.11.

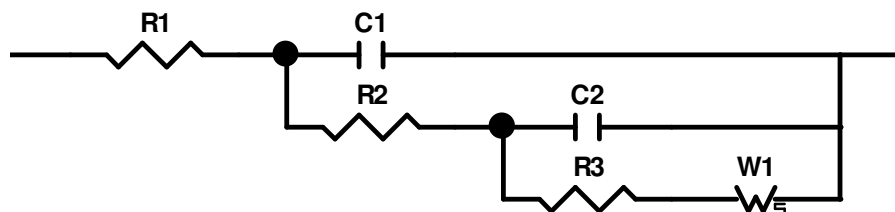


Figura 11– Circuito comumente utilizado para revestimentos com defeitos.

Estes elementos estão apresentados abaixo:

Re – Resistência do eletrólito

Geralmente presente nos circuitos analisados está relacionada com a resistência da solução/eletrólito. Também é citada por vários autores como a resistência entre o eletrodo de referência e o eletrodo de trabalho^(10,,47).

Para o caso de revestimentos orgânicos imersos em solução 0,5M NaCl, Re é insignificante se comparado com a Impedância do revestimento e pode ser ignorado⁽⁵⁰⁾.

Cc – Capacitância do revestimento

Este é o parâmetro mais utilizado nas análises de EIS e esta diretamente relacionado com a absorção de água pelo revestimento^(10,47.).

A capacitância do revestimento é dada por:

$$C_c = \epsilon \epsilon_0 A / L \quad [14]$$

Onde ϵ é a constante dielétrica do revestimento, ϵ_0 é a permissividade do vácuo ($8,86 \times 10^{-14}$ F/cm), A é a área e L sua espessura. Como as constantes dielétricas dos revestimentos então na faixa de 3 a 4, a entrada de água no revestimento (a constante dielétrica da água é 80) deve elevar o valor da capacitância^(5, 47, 50, 51).

A vantagem de se utilizar a capacitância como um parâmetro do comportamento do revestimento é que ela pode ser determinada em todo o período de exposição e é dependente de uma deterioração em escala microscópica em vários pontos do revestimento. Também possui a melhor reprodutibilidade em relação aos outros elementos do circuito ⁽⁴⁷⁾.

A utilização de capacitores no circuito leva a erros sistemáticos pois o revestimento não tem um comportamento capacitivo ideal. O uso de um elemento de fase constante (CPE) minimiza o erro, como também fornece informações mais detalhadas sobre o comportamento não ideal do revestimento ⁽⁵⁾.

O CPE possui a seguinte fórmula matemática $Z_{CPE} = Q_{cor}/((j\omega)^n)$ onde Q_{cor} é uma constante, $j^2 = -1$, ω é a frequência angular (igual a $2\pi f$) e n é uma constante entre 0 e 1. Este elemento de impedância corresponde a uma capacitância não ideal que modela a transferência da dupla camada na interface metal/revestimento. Para o caso de $n=1$, o CPE é idêntico a um capacitor ^(44, 50).

Rc – Resistência do revestimento

O valor da resistência do revestimento a um determinado tempo é um indicativo do estado de deterioração do filme de tinta causado pela penetração da solução no filme ^(10, 47). A penetração do eletrólito pode ocorrer através de poros reais (microscópicos) e/ou virtuais, definidos por regiões no polímero de baixa densidade de entrecruzamento ⁽⁴⁷⁾. O valor de R_c está relacionado com o fluxo iônico ⁽¹⁰⁾.

Para o aço, uma boa proteção a corrosão é obtida quando este valor excede 10^8 ohms.cm^2 ; na região de $10^6 - 10^8 \text{ ohms.cm}^2$ o comportamento é variável mas, quando este valor cai abaixo de 10^6 ohms.cm^2 a corrosão sempre ocorre ^(10, 47, 52).

Para um dado revestimento polimérico, a interface metal/revestimento mais suscetível a corrosão irá provocar o mais rápido decaimento no valor de R_c ⁽³⁷⁾. Às vezes o valor de R_c pode sofrer um aumento com o tempo devido a estes poros/regiões de baixa densidade estarem bloqueados por produtos de corrosão ⁽⁴⁷⁾.

Cd – Capacitância da Dupla Camada

Geralmente é da ordem de uma magnitude a mais que a capacitância da tinta e sua interpretação é quase uma unanimidade. A maioria concorda que ela é a

medida da área onde ocorreu o desprendimento do revestimento ⁽⁴⁷⁾. A área desprendida pode ser calculada pela fórmula :

$$Ad = Cd/Cd^0 \quad [15]$$

Onde, Cd^0 é a capacitância de dupla camada específica da área desprendida.

A dependência do valor de Cd com o tempo é complexa. Uma mudança no valor de Cd pode ser associado com a competição entre o desprendimento do filme e o acúmulo de produtos de corrosão na interface. O valor de Cd aumenta com o aumento da água na interface e da extensão da área desprendida. Por outro lado, o acúmulo de produtos de corrosão na interface reduz a área do capacitor de dupla camada, o que leva a uma diminuição no valor de Cd . Então, a mudança em Cd pode depender do desprendimento do filme ou do acúmulo de produtos de corrosão. Tanto o aumento quanto a diminuição no valor de Cd são resultados do desenvolvimento de corrosão na superfície metálica e um valor constante de Cd indica uma interface estável ⁽⁴³⁾.

Rt – Resistência de transferência de carga

Na teoria, Rt deveria ser o mais apropriado parâmetro para monitorar as propriedades protetivas dos revestimentos, pois está associado com as reações faradaicas ⁽⁴⁷⁾. Rt é inversamente proporcional a taxa de corrosão.

Zw – Impedância Warburg

A impedância Warburg tem recebida muita pouca atenção em publicações, mas é um parâmetro importante uma vez que possibilita a medição de constantes de difusão ⁽⁴⁷⁾. Este parâmetro está associado ao processo de relaxação do transporte de massa ligado a redução de oxidação ⁽¹⁰⁾. Um alto valor do componente de Warburg corresponde a um coeficiente de difusão pequeno ou longos caminhos de difusão ⁽⁴³⁾.

2.6.2.2 Diagrama de Nyquist

Os espectros de impedância de metais pintados são caracterizados por diferentes espectros dependendo do estado do revestimento orgânico. Tintas

protetivas e intactas apresentam um arco capacitivo no diagrama de Nyquist (Fig. 12a). Quando o eletrólito penetra no revestimento, o arco torna-se um semi-círculo (Fig.12b). Em estágios mais avançados, o espectro é caracterizado por mais de um semi-círculo (Fig. 12c) e às vezes por uma linha inclinada a exatamente 45° ao eixo real (Fig.12d)⁽⁴⁷⁾.

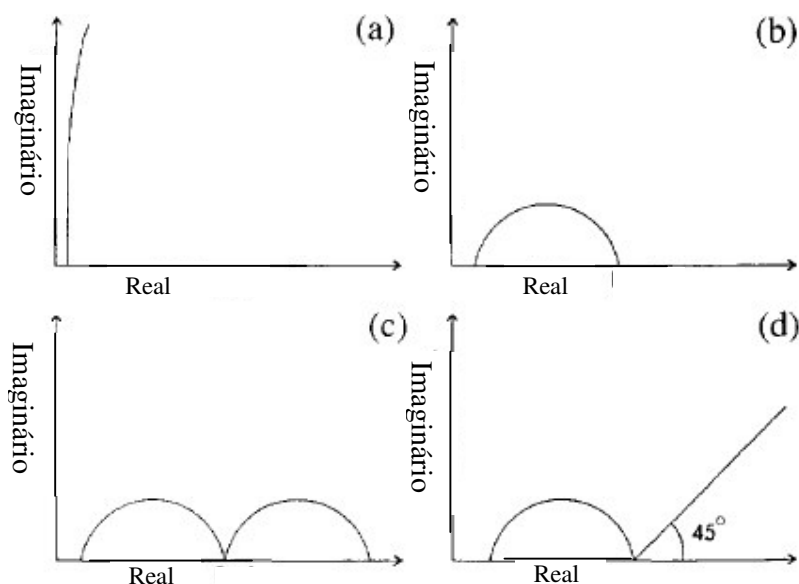


Figura 12 – Espectros típicos do diagrama de Nyquist

O gráfico de Nyquist para metais revestidos geralmente apresenta semi círculos com depressão (sua linha de centro é abaixo do eixo real). A depressão dos semi-círculos no gráfico de Nyquist de metais revestidos é provavelmente devido a heterogeneidade da superfície ou produtos sólidos de corrosão do substrato metálico que ocorrem nos defeitos do revestimento orgânico. Esta explicação é suportada pelo fato de que revestimentos intactos não apresentam esta deformação e que todas as deformações aumentam com o aumento da deterioração do revestimento⁽⁴⁷⁾.

Se o espectro apresenta mais de um semi-círculo, usualmente o semi-círculo que ocorre a altas frequências é o que contém informações sobre a tinta enquanto que o semi-círculo de baixa frequência está relacionado com reações na superfície do eletrodo.^(47,53)

2.6.2.3 Diagrama de Bode

A análise feita pelo gráfico de Bode está representada nas Figuras 13 e 14. A Fig 13 representa um revestimento em que o eletrólito já penetrou mas ainda não ocorreu o desprendimento deste revestimento do substrato. A linha horizontal a baixas frequências é característica deste fenômeno.

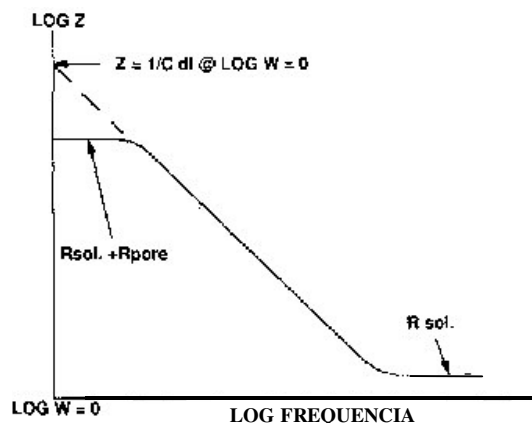


Figura 13 – Gráfico de Bode para revestimentos orgânicos em metais.

A magnitude do valor de impedância nestas regiões de baixa frequência geralmente decrescem com o tempo até o filme estar saturado com o eletrólito. Estes dados podem ser utilizados para determinar as taxas de eletrólito que penetraram no filme e a porosidade do filme. A Fig. 14 apresenta um gráfico de Bode de um revestimento que começou a desprender do substrato. A linha média horizontal a frequências médias é característica do desprendimento do revestimento. Dados desta região da linha podem ser utilizados para determinar a taxa de desprendimento⁽⁶⁾.

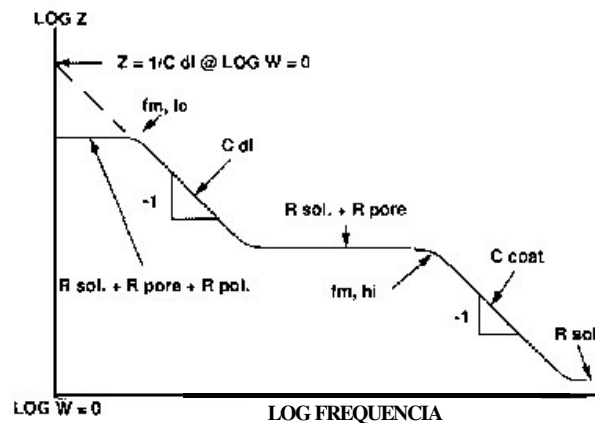


Figura 14– Gráfico de Bode para um revestimento que já desprendeu do substrato.

2.7 A ABSORÇÃO DE ÁGUA

2.7.1 PERMISSIVIDADE DIELÉTRICAS DE MISTURAS ^(54, 55)

As mudanças nas medidas de capacidade entre um capacitor de placas paralelas no vácuo e outro das mesmas dimensões mas com um material entre as placas são devidas ao movimento restrito das cargas dentro do material. Sob a influência de um campo elétrico aplicado às cargas positivas se movimentam em uma direção e as negativas, em igual número, na outra dentro do material (por exemplo um polímero). Assim, há uma carga líquida positiva na superfície onde a direção positiva do campo emerge e uma carga líquida negativa na superfície onde o campo entra no material. O campo dentro do polímero é produzido pelo grande campo exterior a ele, e a relação das componentes normais dá a chamada permissividade ou constante dielétrica ϵ . Este processo geral chama-se polarização. A constante dielétrica ϵ de um material é uma quantidade macroscópica que se correlaciona com a polarizabilidade α , que é uma quantidade microscópica. Esta correlação permite obter algumas conclusões sobre a estrutura dos materiais.

Na prática, freqüentemente se tem o problema de determinar a constante dielétrica ou permissividade relativa ϵ_R ($\epsilon_R = \epsilon/\epsilon_0$, ϵ permissividade absoluta do material, $\epsilon_0 = 8,854 \cdot 10^{-12} \text{ F.m}^{-1}$ permissividade do vácuo) de um material dielétrico compósito que é produto da mistura de dois ou mais componentes. Pode-se calcular ϵ_R para um modelo de um capacitor de placas paralelas cujo dielétrico consiste de dois dielétricos homogêneos diferentes conectados em série ou em paralelo, como se mostra na Fig. 15.

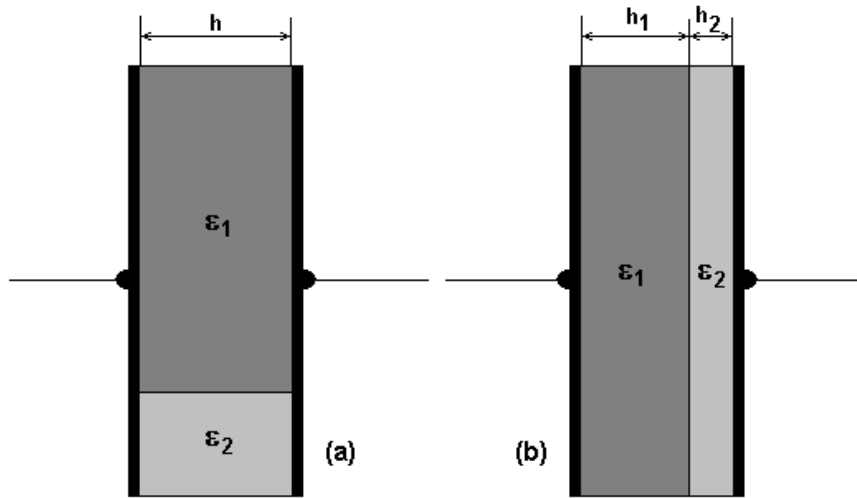


Figura 15. Capacitores com dois dielétricos conectados, a) em paralelo, e b) em série.

No primeiro caso, conexão em paralelo, a capacitância do capacitor é:

$$C = C_1 + C_2 \quad [16]$$

C_1 e C_2 são as capacitâncias dos capacitores com dielétricos de permissividade $\epsilon_{R,1}$ e $\epsilon_{R,2}$ respectivamente, com áreas de eletrodos S_1 e S_2 e a mesma espessura h . Substituindo pelas expressões de C_1 e C_2 :

$$C = \frac{\epsilon_{R,1} \cdot \epsilon_0 \cdot S_1}{h} + \frac{\epsilon_{R,2} \cdot \epsilon_0 \cdot S_2}{h} \quad [17]$$

Considerando que C deve ser:

$$C = \frac{\epsilon_R \cdot \epsilon_0 \cdot (S_1 + S_2)}{h} \quad [18]$$

com ϵ a permissividade efetiva de um dielétrico não homogêneo. Pode-se falar do sentido físico desta permissividade: é o valor da permissividade que um dielétrico

homogêneo introduzido entre as mesmas placas e com a mesma área daria um capacitor com a mesma capacitância.

$$\epsilon_R = \epsilon_{R,1} \cdot \frac{S_1}{S_1 + S_2} + \epsilon_{R,2} \cdot \frac{S_2}{S_1 + S_2} \quad [19]$$

substituindo as relações $\frac{S_1}{S_1 + S_2}$ e $\frac{S_2}{S_1 + S_2}$ por y_1 e y_2 , que representam os conteúdos em volume do primeiro e do segundo composto no dielétrico composto (frações em volume, $y_1 + y_2 = 1$):

$$\epsilon_R = \epsilon_{R,1} \cdot y_1 + \epsilon_{R,2} \cdot y_2 \quad [20]$$

No segundo caso, com os dielétricos conectados em série, pode-se escrever:

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_1} + \frac{1}{C_2} \quad [21]$$

$$C_1 = \frac{\epsilon_{R,1} \cdot \epsilon_0 \cdot S}{h_1} \quad C_2 = \frac{\epsilon_{R,2} \cdot \epsilon_0 \cdot S}{h_2} \quad [22]$$

$$C = \frac{\epsilon_R \cdot \epsilon_0 \cdot S}{h_1 + h_2} \quad [23]$$

onde h_1 e h_2 são as espessuras das camadas com permissividades $\epsilon_{R,1}$ e $\epsilon_{R,2}$; S é a área entre os eletrodos, neste caso idêntico para ambas camadas. Assim:

$$\frac{1}{\epsilon_R} = \frac{y_1}{\epsilon_{R,1}} + \frac{y_2}{\epsilon_{R,2}} \quad [24]$$

$$\text{ou} \quad \epsilon_R = \frac{\epsilon_{R,1} \cdot \epsilon_{R,2}}{y_1 \cdot \epsilon_{R,2} + y_2 \cdot \epsilon_{R,1}} \quad [25]$$

Para o caso geral de m dielétricos em paralelo:

$$\epsilon_R = \sum_{i=1}^m y_i \cdot \epsilon_{R,i} \quad [26]$$

E para o caso geral de m dielétricos em série:

$$\frac{1}{\epsilon_R} = \sum_{i=1}^m \frac{y_i}{\epsilon_{R,i}} \quad [27]$$

A maioria dos casos práticos importantes de materiais dielétricos, como plásticos, materiais cerâmicos de composição complexa, misturas de líquidos, etc.,

são misturas caóticas ou estatísticas dos componentes. Nestes casos as fórmulas anteriores são inúteis. A verdadeira permissividade deve estar entre estes valores, o qual chama-se de desigualdade de Wiener:

$$\frac{1}{\sum_{i=1}^m \frac{y_i}{\epsilon_{R,i}}} \leq \epsilon_R \leq \sum_{i=1}^m y_i \cdot \epsilon_{R,i} \quad [28]$$

claramente ilustrada na Fig. 16.

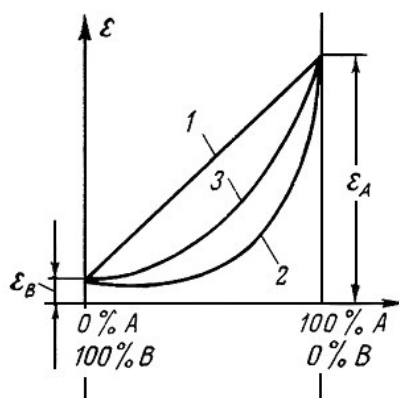


Figura 16. Curva 1: conexão em paralelo; curva 2: conexão em série; curva 3: distribuição estatística dos componentes da mistura.

Na Fig. 17 mostra-se a dependência de ϵ_R com a composição para uma mistura de 2 líquidos dielétricos polares.

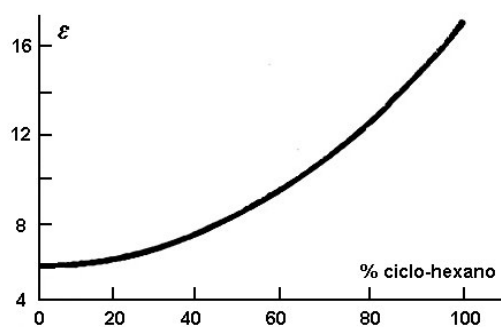


Figura 17. Permissividade ϵ de uma mistura de 2 líquidos polares (ciclo-hexanol e acetato de etilo) em função do conteúdo de ciclo-hexanol na mistura.

Foram propostas diversas fórmulas para o cálculo da permissividade de misturas estatísticas, derivadas de tratamentos teóricos e de dados experimentais.

A fórmula de Lichtenecker – Rother ^[56] ou “lei logarítmica de mistura” é uma das mais utilizadas e para 2 componentes se escreve:

$$\log \varepsilon_R = y_1 \cdot \log \varepsilon_{R,1} + y_2 \cdot \log \varepsilon_{R,2} \quad [29]$$

ou, no caso de uma mistura de m componentes:

$$\log \varepsilon_R = \sum_{i=1}^m y_i \cdot \log \varepsilon_{R,i} \quad [30]$$

Esta fórmula é utilizada para trabalhar com espumas de plásticos (materiais porosos), que podem ser interpretados como materiais com um enorme número de poros pequenos cheios de ar. A relação entre a permissividade ε_E da espuma, a permissividade de material polimérico $\varepsilon_{R,P}$, a massa por unidade de volume da espuma do material D_E e a densidade do material sólido polimérico ρ_P é escrita como:

$$\log \varepsilon_{R,E} = \frac{D_E}{\rho_P} \cdot \log \varepsilon_{R,P} \quad [31]$$

Na Fig. 18 mostra-se um gráfico de permissividade versus a massa por unidade de volume para espuma de poliéster, construído a partir de poliéster com $\varepsilon_P = 2,6$ e $\rho_P = 1050 \text{ kg/m}^3$.

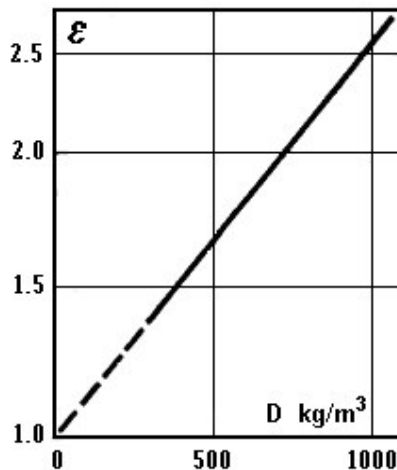


Figura 18 Permissividade ε_R de espuma de poliéster em função da massa por unidade de volume. A escala do eixo Y é logarítmica.

E. Tuncer e col. ^[57] apresentaram em 2002 uma revisão da literatura existente sobre propriedades elétricas de misturas.

Outras fórmulas conhecidas para o cálculo da permissividade de misturas caóticas de dielétricos são:

– fórmula de L. Landau e E. Lifshitz

$$\sqrt[3]{\epsilon_R} = \sum_{i=1}^m y_i \cdot \sqrt[3]{\epsilon_{R,i}} \quad [32]$$

– fórmula de Beer

$$\sqrt{\epsilon_R} = \sum_{i=1}^m y_i \cdot \sqrt{\epsilon_{R,i}} \quad [33]$$

– fórmula de Lorentz – Lorenz (para misturas de dielétricos não polares, como corolário da teoria de Clausius – Mosotti – Lorentz – Lorenz ^[55]):

$$\frac{\epsilon_R - 1}{\epsilon_R + 2} = \sum_{i=1}^m y_i \cdot \frac{\epsilon_{R,i} - 1}{\epsilon_{R,i} + 2} \quad [34]$$

– fórmula de Wiener (diferente da formula de Lorentz-Lorenz pela presença de um parâmetro z característico da mistura diferente de 2):

$$\frac{\epsilon_R - 1}{\epsilon_R + Z} = \sum_{i=1}^m y_i \cdot \frac{\epsilon_{R,i} - 1}{\epsilon_{R,i} + Z} \quad [35]$$

– fórmula by Böttcher:

$$\sum_{i=1}^m \frac{3 \cdot \epsilon_R}{\epsilon_{R,i} + 2 \cdot \epsilon_R} = 1 \quad [36]$$

– fórmula de V. Odelevshy para uma mistura estatística de 2 componentes:

$$\epsilon_R = B + \sqrt{B^2 + \frac{\epsilon_{R,1} \cdot \epsilon_{R,2}}{2}} \quad [37]$$

onde:
$$B = \frac{1}{4} \cdot [(3 \cdot y_1 - 1) \epsilon_{R,1} + (3 \cdot y_2 - 1) \epsilon_{R,2}] \quad [38]$$

A maior parte das fórmulas utilizadas para calcular ϵ_R de misturas estatísticas podem ser representadas por uma fórmula geral:

$$\Phi(\epsilon_R) = \sum_{i=1}^m y_i \cdot \Phi(\epsilon_{R,i}) \quad [39]$$

não somente os valores de ϵ_R e $\epsilon_{R,i}$, mas também alguma função Φ deles que seguem alguma lei simples de mistura.

Obviamente, a lei aritmética de mistura é válida somente para o caso de conexão paralela de componentes: a função $\Phi(\epsilon_R) = \epsilon_R$ corresponde à fórmula $\epsilon_R = \epsilon_{R,1} \cdot y_1 + \epsilon_{R,2} \cdot y_2$, a função $\Phi(\epsilon_R) = 1/\epsilon_R$ corresponde a uma conexão em série de componentes $\frac{1}{\epsilon_R} = \frac{y_1}{\epsilon_{R,1}} + \frac{y_2}{\epsilon_{R,2}}$, e as outras funções $\Phi(\epsilon_R)$ podem ser observadas na

Tabela 1.

Tabela 1 – Equações para cálculo da permissividade de misturas.

Função $\Phi(\epsilon_R)$	Equação completa	Nome, segundo [1]
$\Phi(\epsilon_R) = \epsilon_R$	$\epsilon_R = \sum_{i=1}^m y_i \cdot \epsilon_{R,i}$	Conexão paralelo
$\Phi(\epsilon_R) = \frac{1}{\epsilon_R}$	$\frac{1}{\epsilon_R} = \sum_{i=1}^m \frac{y_i}{\epsilon_{R,i}}$	Conexão série
$\Phi(\epsilon_R) = \log \epsilon_R$	$\log \epsilon_R = \sum_{i=1}^m y_i \cdot \log \epsilon_{R,i}$	K. Lichtenecker – K. Rother
$\Phi(\epsilon_R) = \sqrt[3]{\epsilon_R}$	$\sqrt[3]{\epsilon_R} = \sum_{i=1}^m y_i \cdot \sqrt[3]{\epsilon_{R,i}}$	L. Landau – E. Lifshitz
$\Phi(\epsilon_R) = \sqrt{\epsilon_R}$	$\sqrt{\epsilon_R} = \sum_{i=1}^m y_i \cdot \sqrt{\epsilon_{R,i}}$	Beer
$\Phi(\epsilon_R) = \frac{\epsilon_R - 1}{\epsilon_R + 2}$	$\frac{\epsilon_R - 1}{\epsilon_R + 2} = \sum_{i=1}^m y_i \cdot \frac{\epsilon_{R,i} - 1}{\epsilon_{R,i} + 2}$	Lorentz – Lorenz
$\Phi(\epsilon_R) = \frac{\epsilon_R - 1}{\epsilon_R + Z}$	$\frac{\epsilon_R - 1}{\epsilon_R + Z} = \sum_{i=1}^m y_i \cdot \frac{\epsilon_{R,i} - 1}{\epsilon_{R,i} + Z}$	Wiener

2.7.2 Entrada de água nos polímeros

A entrada de água nos revestimentos orgânicos é de grande importância prática para analisar a corrosão de metais. As medidas de capacitância são hoje a técnica mais utilizada para monitorar o processo de permeação já que são medições sensíveis ao conteúdo de água, podem ser realizadas “in situ” e são relativamente fáceis de realizar [7,44,45,58-66].

As medidas de impedância são realizadas aplicando uma voltagem de perturbação $V(\omega)$ gerando-se uma corrente de retorno com a mesma frequência angular $I(\omega)$. A impedância complexa $Z(\omega)$ é definida como a relação entre a voltagem aplicada e a corrente e é característica do sistema.

$$Z(\omega) = \frac{V(\omega)}{I(\omega)} \quad [40]$$

Para revestimentos imersos em água, os resultados, quando interpretados através de diagramas de Nyquist (módulo da parte imaginária da impedância $|Z''|$ em função da parte real Z') apresentam Z' pequena quando comparada com $|Z''|$ antes da água atingir o metal de base. Quando isto acontece o diagrama muda radicalmente, como mostram os resultados apresentados. No entanto, com o modelo apresentado na Figura 19 pode-se por ajuste (“fitting”) encontrar o valor da capacitância do filme.

Para um capacitor ideal a impedância está dada por:

$$Z_C = \frac{-j}{\omega \cdot C} \quad [41]$$

e a capacitância C:

$$C = \epsilon_0 \cdot \epsilon_R \cdot \frac{A}{L} \quad [42]$$

onde A é a área do capacitor plano, L a espessura do material, ϵ_R é a constante dielétrica relativa e ϵ_0 a constante dielétrica do vácuo. Na prática os capacitores não se comportam em forma ideal por diversas causas entre as quais pode-se mencionar a rugosidade da interface metal filme e a dispersão dos valores da constante dielétrica relativa dos materiais. A forma de descrever o comportamento não ideal dos capacitores é através dos chamados elementos de fase constante:

$$Z_{CPE} = A.(j.\omega)^{-n} \quad [43]$$

considerando que: $j = \cos \frac{\pi}{2} + j.\sin \frac{\pi}{2}$ [44]

e, pelo teorema de De Moivre:

$$j^{-n} = \left(\cos \frac{\pi}{2} + j.\sin \frac{\pi}{2} \right)^{-n} = \cos \left(-\frac{n.\pi}{2} \right) + j.\sin \left(-\frac{n.\pi}{2} \right) \quad [45]$$

Já que a função seno é ímpar e a função co-seno é par:

$$j^{-n} = \cos \frac{n.\pi}{2} - j.\sin \frac{n.\pi}{2} \quad [46]$$

$$Z_{CPE} = A.\omega^{-n}.\cos \frac{n.\pi}{2} - j.A.\omega^{-n}.\sin \frac{n.\pi}{2} \quad [47]$$

de forma que quando $n \rightarrow 1$ o capacitor se comporta em forma ideal e $C = A^{-1}$. Neste trabalho será suposto comportamento ideal do capacitor já que os valores de n obtidos se aproximam a 1 ($n \approx 0,97$).

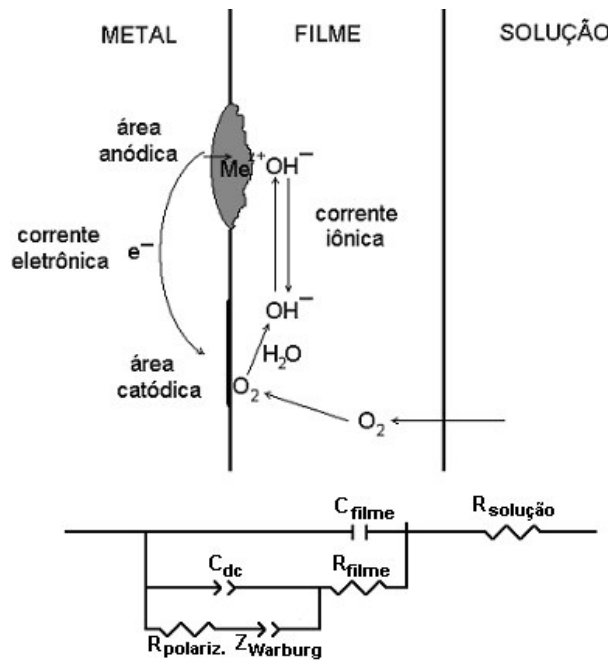


Figura 19 Esquema do sistema metal/filme polimérico/solução e do circuito equivalente utilizado para ajuste ("fitting") dos resultados de EIS.

Após a imersão do corpo-de-prova na solução se inicia o processo de permeação da água e íons no revestimento. O resultado é o gradual aumento da constante dielétrica relativa do revestimento e uma diminuição da resistência do filme pela entrada de íons no mesmo. A constante dielétrica relativa da água é alta ($\epsilon_{R,H_2O} = 80,4$ a 20°C) comparada com a dos polímeros ($\epsilon_{R, pol}$ 3 a 8) fazendo que a permeação da água no polímero induza o aumento da constante dielétrica total calculada através da medida da capacitância do filme. O problema central reside em que as medidas de capacitância são realizadas em sistemas não homogêneos e resulta difícil descrever a constante dielétrica medida em função das constantes dielétricas dos componentes homogêneos do sistema heterogêneo.

Para descrever as medidas de capacitância em revestimentos imersos são necessários 2 modelos, sendo que o primeiro descreve a permeação da água no revestimento e o segundo o aumento da constante dielétrica como função do conteúdo de água:

$$C(t) = \epsilon_0 \cdot \epsilon_R(t) \frac{A}{L} \quad [48]$$

onde ϵ_R é função da fração em volume de água no revestimento y_{H_2O} é, portanto:

$$\epsilon_R(t) = \epsilon_R[y_{H_2O}(t)] \quad [49]$$

A capacitância não é muito sensível para determinar qual dos dois tipos de modelo é o mais adequado.

Supõe-se geralmente que a água que permeia dentro de um filme polimérico ocupa o volume livre entre as cadeias de polímero. A fração de água em volume aumenta como função do tempo diminuindo a fração em volume de espaços livres. Assim, o revestimento pode ser considerado como uma mistura de polímero, água e espaços livres. Não deve ser esquecido que nas tintas existem também cargas inorgânicas, geralmente não levadas em conta quando é analisada a entrada de água por estes modelos. As constantes dielétricas destes diferentes componentes são completamente diferentes, como já se indicou no caso da água e dos polímeros (a constante dielétrica relativa do vácuo é igual a 1, muito próxima à do ar). Um outro fator que deve ser levado em conta é que não é conhecida a constante dielétrica da água dentro do filme e supõe-se que esteja entre 50 e 80.

Para misturas, a constante dielétrica ϵ_R é descrita pelas chamadas teorias de meio efetivo. A maioria dos modelos para ϵ_R podem ser representados pela seguinte equação:

$$\Phi(\epsilon_R) = \sum_{i=1}^m y_i \cdot \Phi(\epsilon_{R,i}) \quad [50]$$

onde Φ é uma função característica da mistura, y_i são as frações em volume dos diferentes materiais e que satisfaz $\sum_i y_i = 1$, sendo $\epsilon_{R,i}$ as constantes dielétricas relativas dos componentes como no caso anterior. A escolha adequada da função $\Phi(\epsilon_{R,i})$ está determinada pela geometria do sistema. Neste trabalho serão utilizadas as mais comuns ^[67-72]. O modelo mais utilizado para estimar a fração de água em um revestimento foi proposta por Brasher e Kingsbury ^[67,68]:

$$y_{H_2O} = \frac{\log(C_t/C_0)}{\log(\epsilon_{R,H_2O})} \quad [51]$$

onde C_t e C_0 representam a capacitância no instante t e a capacitância do revestimento seco respectivamente. Neste caso $\Phi(\epsilon_R) = \log(\epsilon_R)$.

Modelos mais sofisticados estão baseados na polarizabilidade das inclusões esféricas e a função Φ possui a seguinte forma ^[68,69]:

$$\Phi(\epsilon_R) = \frac{\epsilon_R - \epsilon_{R,m}}{\epsilon_R + 2 \cdot \epsilon_{R,m}} \quad [52]$$

onde $\epsilon_{R,m}$ é a constante dielétrica relativa do meio embebido. Para o modelo de um componente interno (água) uniformemente disperso como partículas esféricas distribuídas ao acaso dentro de um meio contínuo se obtém a chamada equação de Rayleigh ^[68,69]:

$$\frac{\epsilon_{R,m} - \epsilon_{R,H_2O}}{\epsilon_{R,m} + 2 \cdot \epsilon_{R,H_2O}} = y_{H_2O} \cdot \frac{\epsilon_{R,tinta} - \epsilon_{R,H_2O}}{\epsilon_{R,tinta} + 2 \cdot \epsilon_{R,H_2O}} \quad [53]$$

onde $\epsilon_{R,m}$ é a constante dielétrica medida do corpo-de-prova, $\epsilon_{R,tinta}$ é a constante dielétrica do componente interno (a tinta) sem água e ϵ_{R,H_2O} é a constante dielétrica do meio externo (água).

Outra aproximação, válida para altos valores de y , é a formula de mistura de Böttcher^[68,69] :

$$\frac{\epsilon_{R,m} - \epsilon_{R,H_2O}}{3 \cdot \epsilon_{R,m}} = (1 - y_{H_2O}) \frac{\epsilon_{R,tinta} - \epsilon_{R,H_2O}}{\epsilon_{R,tinta} + 2 \cdot \epsilon_{R,m}} \quad [54]$$

Por transformação da equação de Rayleigh, Bruggeman obteve^[68,69] :

$$1 - y_{H_2O} = \frac{\epsilon_{R,tinta} - \epsilon_{R,m}}{\epsilon_{R,tinta} - \epsilon_{R,H_2O}} \left(\frac{\epsilon_{R,H_2O}}{\epsilon_{R,m}} \right)^{1/3} \quad [55]$$

Outra equação de mistura é a equação de Looyenga^[68,69] :

$$\epsilon_{R,m} = \left[\epsilon_{R,H_2O}^{1/3} + y_{H_2O} \cdot (\epsilon_{R,tinta}^{1/3} - \epsilon_{R,H_2O}^{1/3}) \right]^3 \quad \text{ou} \quad y_{H_2O} = \frac{\epsilon_{R,m}^{1/3} - \epsilon_{R,H_2O}^{1/3}}{\epsilon_{R,tinta}^{1/3} - \epsilon_{R,H_2O}^{1/3}} \quad [56]$$

todas estas equações podem ser re-escritas utilizando a equação para o capacitor de placas paralelas:

$$C = \epsilon_0 \cdot \epsilon_R \cdot \frac{A}{L} \quad [57]$$

substituindo as constantes dielétricas pelas capacitâncias.

Mais recentemente Bellucci e col.^[72] desenvolveram 2 modelos, o modelo discreto (DM) e o modelo contínuo (CM), para a determinação da relação y_{H_2O}/y_S , onde y_{H_2O} é a fração em volume de água e y_S o valor na saturação. No modelo discreto o filme é considerado homogêneo e descrito por um circuito RC simples. Para baixos conteúdos de água e utilizando a equação de Brasher – Kingsbury, pode-se escrever a relação:

$$\frac{y}{y_S} = \frac{C_t - C_0}{C_\infty - C_0} \quad [58]$$

O modelo contínuo descreve o filme como um conjunto de camadas individuais de espessura δh , sendo cada uma delas homogênea e descrita por um circuito RC. A correlação obtida foi:

$$\frac{y}{y_S} = \frac{C_t - C_0}{C_\infty - C_0} \cdot \left(\frac{C_\infty}{C_t} \right) \quad [59]$$

Este modelo foi utilizado para a determinação de coeficientes de difusão mas não se obteve um valor absoluto do conteúdo de água.

A. S. Castela e A. M. Simões ^[69,72] propuseram dois modelos para estimar a entrada de água em revestimentos poliméricos, baseados nas capacitâncias individuais das fases, o polímero, a água e o ar contido no revestimento. A chamada equação dielétrica linear de mistura tem a seguinte forma:

$$y_{H_2O} = \frac{C_t - C_0}{C_{sol.} - C_{ar}} \quad [60]$$

e a equação complexa de mistura considera ao filme como composto de um número finito de camadas finas, com composição constante, todas elas equivalentes; sob estas condições, o sistema pode ser descrito com um circuito equivalente de um número finito de circuitos em série RC paralelos, tal como no sistema de Nicodemo ^[71] ; para sistemas reais a resposta da impedância é melhor descrita por uma resistência em paralelo com um elemento de fase constante (CPE) ou por uma rede RC com um ângulo de depressão, de acordo com a definição de Cole e Cole ^[73], e a impedância será:

$$Z = R_{oh} + \frac{R_{filme}}{1 + (j \cdot \omega \cdot C_{filme} \cdot R_{filme})^r} \quad [61]$$

onde r é o coeficiente de depressão e R_{oh} é a resistência ôhmica externa ao filme, neste caso a solução externa.

J. M. Sykes ^[74] propôs uma variante da equação de Brasher – Kingsbury:

$$y_w = \frac{\log(C_t/C_0)}{\log(\epsilon_w/\epsilon_{filme\ seco})} \quad [62]$$

onde C_t e C_0 possuem o mesmo significado que no caso da equação de Brasher – Kingsbury.

A partir do grande número de expressões analíticas propostas na literatura para a constante dielétrica de um meio composto como função das constantes dielétricas dos constituintes homogêneos, cada relação leva a um resultado correto segundo seu autor, ou seja para uma microestrutura particular ou, em outras palavras, para uma morfologia bem definida do material compósito.

Neste trabalho só serão analisadas algumas das expressões mais comuns, apresentadas na Tabela 2.

Tabela 2 – Equações utilizadas no trabalho.

Equação	Autor
$y_{H_2O} = \frac{\log(C_t/C_0)}{\log(\epsilon_{R,H_2O})}$	Brasher – Kingsbury, 1954.
$1 - y_{H_2O} = \frac{\frac{\epsilon_{R,m} - \epsilon_{R,H_2O}}{\epsilon_{R,m} + 2\epsilon_{R,H_2O}}}{\frac{\epsilon_{R,tinta\ seca} - \epsilon_{R,H_2O}}{\epsilon_{R,tinta\ seca} + 2\epsilon_{R,H_2O}}}$	Rayleigh ^[54] .
$1 - y_{H_2O} = \frac{\frac{\epsilon_{R,m} - \epsilon_{R,H_2O}}{3\epsilon_{R,m}}}{\frac{\epsilon_{R,tinta\ seca} - \epsilon_{R,H_2O}}{\epsilon_{R,tinta\ seca} + 2\epsilon_{R,H_2O}}}$	Böttcher, 1952.
$y_{H_2O} = 1 - \frac{\epsilon_{R,tinta} - \epsilon_{R,m}}{\epsilon_{R,tinta} - \epsilon_{R,H_2O}} \cdot \sqrt[3]{\frac{\epsilon_{R,H_2O}}{\epsilon_{R,m}}}$	Bruggeman, 1935.
$y_{H_2O} = \frac{\sqrt[3]{\epsilon_{R,m}} - \sqrt[3]{\epsilon_{R,H_2O}}}{\sqrt[3]{\epsilon_{R,tinta}} - \sqrt[3]{\epsilon_{R,H_2O}}}$	Looyenga, 1965.
$y_w = \frac{\log(C_t/C_0)}{\log(\epsilon_w/\epsilon_{filme\ seco})}$	J. M. Sykes, 2004.

2.7.3 COEFICIENTE DE DIFUSÃO

O fenômeno de absorção de água em revestimentos orgânicos deve-se principalmente à difusão, processo este controlado pelo gradiente de potencial químico (ou concentração). Considerando que a absorção de água segue a lei de Fick, é possível obter o coeficiente de difusão utilizando a seguinte equação ^[68] :

$$\frac{M_t}{M_s} = 1 - \frac{8}{\pi^2} \cdot \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2.n+1)^2} \cdot \exp\left(\frac{-(2.n+1)^2 \cdot D \cdot \pi^2}{L^2}\right) \quad [63]$$

onde M_t representa a quantidade de água absorvida no tempo t , M_s a quantidade absorvida com o revestimento saturado, L a espessura em cm e D é o coeficiente de difusão ($\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$), considerado como constante durante o tempo de exposição t (em segundos).

Duas aproximações desta equação são muito convenientes. Na primeira, para valores de t pequenos, a somatória pode ser substituída por uma integral, obtendo-se:

$$\frac{M_t}{M_s} = \frac{4 \cdot \sqrt{D}}{L \cdot \sqrt{\pi}} \cdot \sqrt{t} \quad [64]$$

logo, para tempos pequenos, a fração em massa de água absorvida é proporcional à \sqrt{t} e representando M_t/M_s vs. \sqrt{t} pode-se calcular o coeficiente de difusão da região linear deste gráfico. Geralmente são utilizados métodos gravimétricos para estudar as propriedades de permeação com ajuda desta equação.

Para períodos prolongados na equação geral é suficiente reter na somatória só o termo menor ($n = 0$), obtendo-se:

$$\frac{M_t}{M_s} = 1 - \frac{8}{\pi^2} \cdot \exp\left(\frac{-D \cdot \pi^2}{L^2}\right) \quad [65]$$

A fração de água absorvida, em volume, é:

$$y_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{V_t}{V_t + V_c} \quad [66]$$

onde V_t é o volume de água absorvida no tempo t , V_c é o volume de revestimento seco e se supõe que não ocorre inchamento pelo processo de absorção.

$$\text{No caso } V_c \gg V_t: \quad y_{\text{H}_2\text{O}} \approx \frac{V_t}{V_c}$$

se obtém a fração de água no polímero da equação de Brasher – Kingsbury, e levando em consideração que a espessura do filme aplicado, L (igual à metade daquela de um filme livre), pode-se escrever:

$$\frac{\log(C_t/C_0)}{\log(C_s/C_0)} = 2 \cdot \frac{\sqrt{D}}{L \cdot \sqrt{\pi}} \cdot \sqrt{t} \quad [67]$$

ou

$$D = \frac{L^2 \cdot \pi}{4 \cdot t} \cdot \frac{\log(C_t/C_0)}{\log(C_s/C_0)} \quad [68]$$

Teoricamente, no caso de revestimentos “impermeáveis” o estado estacionário é obtido após um tempo infinito. O processo pode ser acelerado aumentando a temperatura, mas deve ser levada em conta a possibilidade de alteração do mecanismo já que a cinética da difusão em polímeros vítreos pode ser completamente diferente abaixo e acima da temperatura de transição (entre 40 e 45°C para tintas de natureza epoxídica, por exemplo).

Alfrey e colaboradores ^[75] classificaram o comportamento da permeação em polímeros de acordo com a velocidade relativa do penetrante e a mobilidade dos segmentos da cadeia polimérica:

1. caso I (fickiano), onde a mobilidade do penetrante é muito menor que a mobilidade dos segmentos da cadeia polimérica,
2. anômalo, onde as mobilidades do penetrante e dos segmentos da cadeia polimérica são comparáveis,
3. caso II, onde a mobilidade do penetrante é muito maior que a mobilidade dos segmentos da cadeia de polímero.

Os casos I (fickiano) e II de difusão podem ser considerados como os casos limites de tipos de processos de transporte, com difusão anômala entre eles. A quantidade de penetrante absorvido por unidade de área no tempo t é representado pela equação ^[76,77] :

$$M_t = K \cdot t^n \quad [69]$$

onde K e n são constantes. Para sistemas com difusão fickiana $n = 1/2$, como foi demonstrado, para o caso II $n = 1$, e para difusão anômala $1/2 < n < 1$. O tipo de comportamento depende do tipo de polímero e do tipo de penetrante.

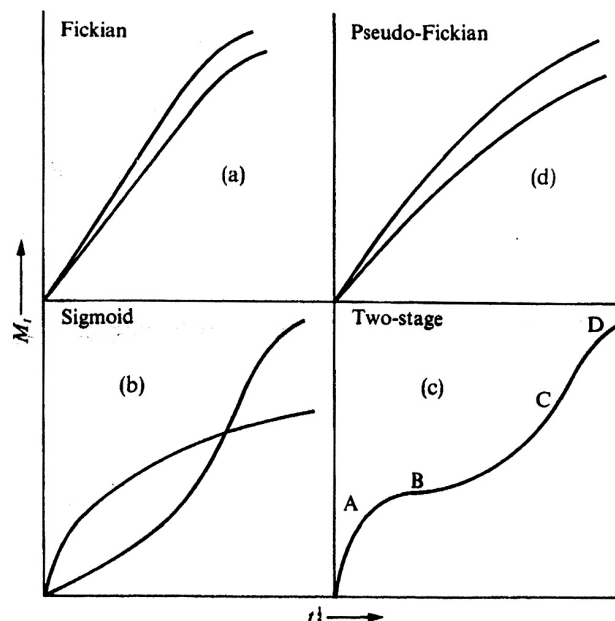


Figura 20 - Curvas de absorção não fickianas ou anômalas comparadas com a curva fickiana típica.

As tintas são sistemas muito complexos onde uma matriz de polímero orgânico com diferentes grupos funcionais (polares e/ou não polares), pigmentos inorgânicos (inibidores de corrosão, corantes, etc.), aditivos (espessantes, surfactantes, etc.), solventes orgânicos ou aquosos, etc. Também, durante o processo de cura se podem originar heterogeneidades no filme sólido tais como bolhas, regiões de baixo entrecruzamento, acúmulos de pigmentos, retenção de solvente, etc. Sobre esta base não deve resultar estranho que o processo de difusão não seja fickiano. Neste caso, não é possível calcular um coeficiente de difusão, mas sim é possível calcular um coeficiente de difusão aparente (D_{ap}) utilizando ^[67] :

$$D_{ap} = \frac{(2.L)^2}{t_s} \quad [70]$$

onde L é a espessura do filme aplicado e t_s o tempo de saturação, tempo requerido para atingir o estado estacionário quando o revestimento está saturado de eletrólito. Segundo C. Perez e col. ^[67] os valores de D_{ap} são aproximados, mas úteis para comparar a qualidade de diferentes tintas.

3.PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

3.1 OBTENÇÃO DAS AMOSTRAS

Como o intuito deste trabalho é a análise de materiais revestidos por “Coil Coating” destinados a construção civil, foram utilizados como substrato chapas de aço de 0,50 mm, galvanizadas com revestimento de zinco de 260g/m^2 , que é o produto típico utilizado neste setor. Para efeito de comparação também foram utilizadas chapas de aço sem zinco (finas a frio) de mesma espessura.

Para o pré-tratamento das chapas galvanizadas foi utilizado o fosfato de zinco e para as chapas finas a frio o fosfato de ferro.

As tintas aplicadas foram poliéster comum para construção civil na cor branca e foram utilizados dois tipos de “primer”, o epóxi e o epóxi/poliéster, chamado “primer” universal.

Cada sistema de pintura possui um fornecedor diferente sendo designados pelas letras A e B. O pré-tratamento é o mesmo para os dois sistemas de pintura, sendo de um único fornecedor.

Na tabela abaixo encontram-se os sistemas em estudo.

Tabela 3 – Sistemas utilizados na análise do trabalho.

SUBSTRATO	PRÉ-TRATAMENTO	SISTEMA DE PINTURA	
		"PRIMER"	ACABAMENTO
aço zincado (CZI)	fosfato de zinco	Sistema A epóxi	poliéster A
		Sistema B epóxi/poliéster	poliéster B
aço (CFF)	fosfato de ferro	Sistema A epóxi	poliéster A
		Sistema B epóxi/poliéster	poliéster B

3.1.1 Teste para Fosfatização

Para a fosfatização das chapas, simulou-se em laboratório uma seqüência de pré-tratamento típica de uma linha de pré-pintura, conforme Fig. 21.

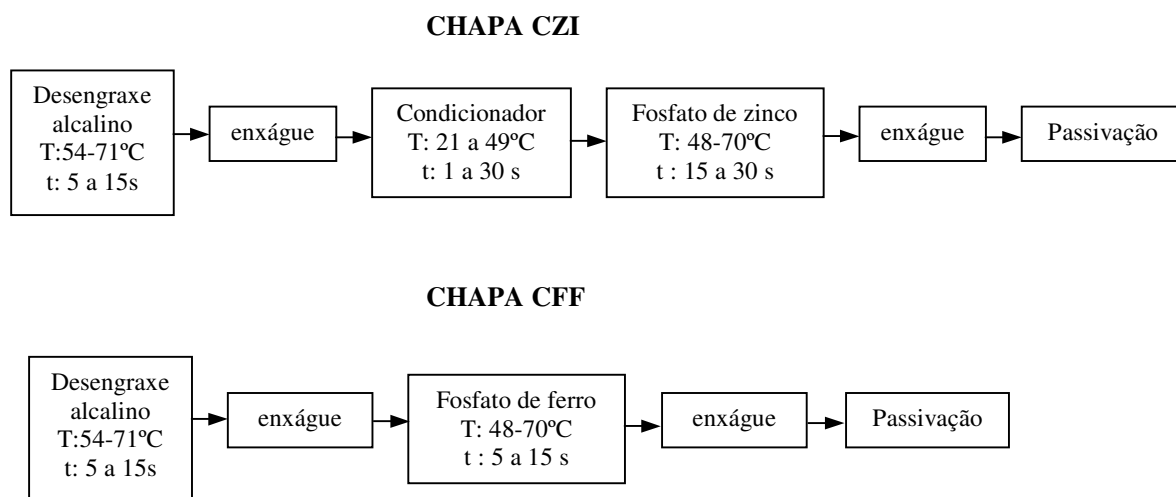


Figura 21 – Esquema do sistema de pré-tratamento utilizado nas chapas.

Primeiramente foram utilizadas chapas galvanizadas, utilizando fosfato de zinco. Foram fosfatizadas várias chapas de tamanho 7 cm x 4 cm. O tempo de imersão utilizado foi de 30 s no condicionador e 30 s no fosfato. Após a fosfatização as chapas foram colocadas em estufa a 80° C por 20 minutos.

Para a obtenção do peso de camada de fosfato as chapas foram pesadas em balança analítica, decapadas com solução de Dicromato de Amônio com Hidróxido de Amônio e pesadas novamente.

O peso da camada é dado pela equação abaixo :

$$\text{Peso da camada (mg/dm}^2\text{)} = (M1 - M2) \times 1000 / \text{Área (dm}^2\text{)} \quad [71]$$

onde M1 é o peso da chapa fosfatizada e M2 é o peso da chapa decapada.

Duas amostras foram analisadas no MEV para caracterização dos grãos (tamanho e morfologia) .

Como os parâmetros analisados não estavam de acordo com o especificado alterou-se o tempo de imersão para 15 s, obtendo-se desta vez a camada desejada.

Numa segunda etapa foram fosfatizadas as amostras do material fina a frio. Também foram utilizadas chapas 7 cm x 4 cm. Foi utilizada a solução de fosfato de ferro com um tempo de imersão de 15 s. A análise do peso de camada foi feita utilizando como solução decapante ácido crômico. A fórmula utilizada foi a mesma do material zincado. Não foi feita análise no MEV pois o fosfato de ferro é amorfo.

3.1.2 Preparação das amostras

Após a fosfatização das amostras foram aplicados os sistemas de pintura conforme a Tabela 3.

Na aplicação e cura das tintas também procurou-se simular o que ocorre numa linha de “Coil Coating”. Para a aplicação foram utilizados “extensores” de acordo com a camada desejada. A cura foi feita em estufa utilizando-se fitas térmicas para o controle da temperatura.

3.2 CARACTERIZAÇÃO DAS TINTAS

Com a finalidade de analisar possíveis diferenças que pudessem ocorrer nos testes de EIS entre os sistema A e B, optou-se por caracterizar as tintas utilizadas.

Para a caracterização das resinas utilizou-se a espectroscopia de infravermelho e as análises de DSC (“Diferencial Scanning Calorimetry”) e TGA (“Thermogravimetric Analysis”). Também foram realizados testes para determinar o teor de sólidos das tintas (SM: Sólidos por Massa e SV: Sólidos por Volume).

3.2.1 Sólidos por Massa (SM)^[78]

O ensaio de sólidos por massa pode ser realizado de diversas maneiras, no entanto, todas elas baseiam-se na pesagem de uma certa quantidade de tinta líquida, evaporação de seus solventes, e pesagem final da película seca, conforme equação 72.

$$\text{Massa (\%)} = \text{massa de película seca (g)} / \text{massa da tinta líquida (g)} \times 100 \quad [72]$$

Para a evaporação dos solventes geralmente utiliza-se uma estufa. A tinta deve ser espalhada em finas camadas para facilitar a saída desses solventes. A temperatura depende do tinta, bem como o tempo de permanência na estufa. Alguns métodos indicam para suporte da tinta copos de alumínio, outros folhas de alumínio, outros pesa-filtros de vidro. Para maior precisão, o suporte deve ser muito leve, o que leva a maioria dos métodos a adotar a folha de alumínio como tal, além de ser descartável e economizar solventes e tempo para sua limpeza.

3.2.2 Sólidos por Volume (SV)^[78]

Os métodos utilizados se baseiam na determinação do volume específico da película seca e multiplicação deste pelos valores de sólidos por massa específica da tinta líquida.

$$\text{SV} = V_{\text{esp}} \times \text{SM} \times M_{\text{etl}} \quad [73]$$

Onde:

SV = Sólidos por volume (%)

SM = sólidos por massa (%)

V_{esp} = volume específico da película seca (cm^3/g)

M_{etl} = Massa específica da tinta líquida (densidade – g/cm^3)

Método do disco

O disco de aço inoxidável é pesado em uma balança analítica e em seguida pesado novamente imerso em água destilada. Depois de seco o disco é pintado por imersão na tinta previamente homogeneizada. A seguir o disco é curado e depois resfriado a temperatura ambiente. O disco é pesado ao ar na balança analítica e novamente pesado imerso em água destilada.

Este procedimento com as quatro pesagens conduz ao volume específico da tinta seca e está baseado na Lei de Arquimedes (Lei de Empuxo).

O valor determinado é multiplicado pelo valor de sólidos por massa e pela massa específica da tinta conforme Equação 73.

3.2.3 Espectroscopia de Infra-vermelho^[78]

As resinas podem ser caracterizadas pela espectroscopia de infra-vermelho. Esta é uma técnica que permite avaliar a composição da tinta. A análise é feita pela comparação do espectro da amostra com um espectro-padrão ou de referência. O uso mais comum é para análises qualitativas. Estes espectros são obtidos pela vibração da molécula devido a absorção de radiação infra-vermelha. Cada grupo químico necessita de uma quantidade mínima de energia para que ocorra esta vibração e isto é característico de cada grupo.

3.2.4 DSC e TGA^[79]

3.2.4.1 DSC (“Diferencial Scanning Calorimetry”)

Calorimetria Diferencial de Varredura é, de acordo com o comitê de nomenclatura (ICTA), a técnica em que o fluxo de calor para a amostra é monitorada contra o tempo ou temperatura. Na prática, a diferença no fluxo de calor para um prato contendo a mostra e para um prato vazio é monitorado. O instrumento utilizado é um calorímetro diferencial de varredura ou DSC (Differential Scanning Calorimetry). Existem dois tipos básicos de DSC disponível comercialmente: o compensador de energia e o de fluxo de calor .

O compensador de energia possui duas células idênticas de medição (em termos de perda de calor), uma para a amostra e outra para a referência. Ambas as células são aquecidas separadamente e suas temperaturas são medidas com diferentes sensores. A temperatura de ambas as células pode variar linearmente como função do tempo sendo controlada por um “loop” de controle de temperatura média. Um segundo “loop” diferencial de controle ajusta a energia fornecida tão logo a diferença de temperatura começa a ocorrer devido a algum processo endotérmico ou exotérmico na amostra. Este sinal é gravado como função da temperatura atual da amostra.

No fluxo de calor é utilizado um aquecedor simples para aumentar a temperatura de ambos os pratos (amostra e referência) ; pequenas diferenças de temperatura ocorridas devido a efeitos endotérmicos/exotérmicos na amostra são gravados como função da temperatura programada.

O DSC é utilizado em pesquisas poliméricas principalmente para três tipos de experimentos:

- a) determinação da temperatura de transição vítrea (T_g);
- b) determinação da temperatura e da energia de fusão/recristalização;
- c) medição da cura;

3.2.4.2 TGA (“Termogravimetric Analysis”)

Na análise termogravimétrica (TGA), o peso ganho ou perdido de um material é medido em função do aumento de temperatura ou em condições isotérmicas em função do tempo. Basicamente, o TGA utiliza uma microbalança extremamente sensível.

Uma das mais importantes aplicações do TGA é a avaliação da estabilidade térmica do material. Isto pode ser feito para propósitos comparativos ou como um meio acelerado de prever o tempo de vida do material. Há muitas mudanças que ocorrem nos polímeros com a temperatura. Envelhecimento físico leva a uma densificação e endurecimento, e mudanças causadas por lentas reações químicas ocorrem simultaneamente como resultado de uma cura incompleta. Isto afeta diretamente a rede polimérica e a escolha do método do teste acelerado.

Estas curvas de perda de peso também podem ser utilizadas para determinar o grau de cura.

3.3 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS

Para a caracterização físico-química das amostras revestidas realizou-se os testes comumente utilizados em uma linha de “Coil Coating”: espessura, cor, brilho, resistência ao solvente (Rub Test), dureza, flexibilidade e resistência ao impacto.

3.3.1 Espessura do filme seco ^[78]

O aparelho utilizado para medir a espessura do revestimento numa linha de “Coil Coating” é o “Tooke Gauge” . É um dos mais versáteis aparelhos, pois permite medição em qualquer substrato e identifica as diferentes camadas aplicadas (“primer” e acabamento). Seu funcionamento está baseado em um corte realizado na película com ferramenta de ângulo preciso. Através de um retículo graduado na lente

de uma lupa mede-se a largura do corte e converte-se em espessura. É um aparelho bastante preciso mas tem o inconveniente de ser um ensaio destrutivo.

As medidas foram feitas em várias regiões da amostra conforme Norma ASTM D4138-01 ^[80] obtendo-se um valor médio para melhor caracterização.

3.3.2 Cor^[78]

O controle de cor geralmente é feito por comparação da amostra com um padrão. Esta comparação pode ser feita visualmente ou com o auxílio de aparelhos (colorímetros) que fornecem a leitura da cor em três coordenadas, L, a e b (escala Cielab), conforme a Fig.22 :

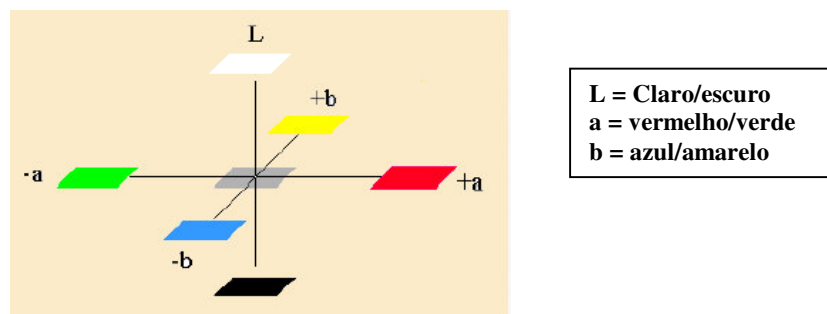


Figura 22 – Sistema de coordenadas de cores fornecidas pelo colorímetro.

Foram feitas leituras em várias regiões da amostra conforme Norma ASTM D2244-02 ^[81] e calculou-se um valor médio para melhor caracterização. O valor obtido é um valor absoluto pois não há padrão para comparação. O objetivo de fazer estas leituras de cor é de se avaliar a degradação da cor após o envelhecimento por luz ultra-violeta.

3.3.3 Brilho^[78]

A determinação do brilho é realizada em um aparelho chamado “Glossmeter”. Em tintas, a geometria mais utilizada é a iluminação pela fonte de luz (lâmpada incandescente – D65) e o fotodetector situados a um ângulo de 60° em relação à perpendicular do plano do corpo de prova. O aparelho fornece a leitura direta do brilho em u.b. (unidades de brilho).

Assim como na cor, o objetivo de se medir o brilho é verificar o efeito da degradação UV. Foram feitas várias medidas nas amostras conforme Norma ASTM D523-99 ^[82] e utilizou-se um valor médio.

3.3.4 Flexibilidade^[78]

A determinação da resistência ao dobramento de películas de tinta pode ser realizada de várias maneiras, geralmente o mais utilizado é o do mandril cônico. O teste é realizado em aparelho que possui mandril cônico com diâmetro mínimo de 3,17 mm e diâmetro máximo de 38,1 mm. A placa é presa no aparelho e dobrada em ângulo de 180° sobre o mandril. Verifica-se até que distância da menor extremidade do cone ocorrem trincas na pintura e, com esta medida, obtém-se o alongamento.

Na linha de “Coil Coating” como a chapa será conformada após a aplicação da tinta, as tintas aplicadas devem possuir uma alta flexibilidade. Por isso, ao invés do teste do mandril cônico, utiliza-se o teste do T-Bend. Neste teste dobra-se a chapa sobre ela mesma num ângulo de 180° (dobra chamada de 0T). Para se obter outras classificações, dobra-se novamente a chapa em 180° (dobra chamada 1T). Sempre o número de “T’s” está relacionado com quantas espessuras da chapa ficaram na região de dobra ^(7,9).

A Fig. 23 mostra algumas chapas com dobra T-Bend. Observa-se que uma delas possui trincas na região da dobra indicando que esta dobra é muito severa para este revestimento.

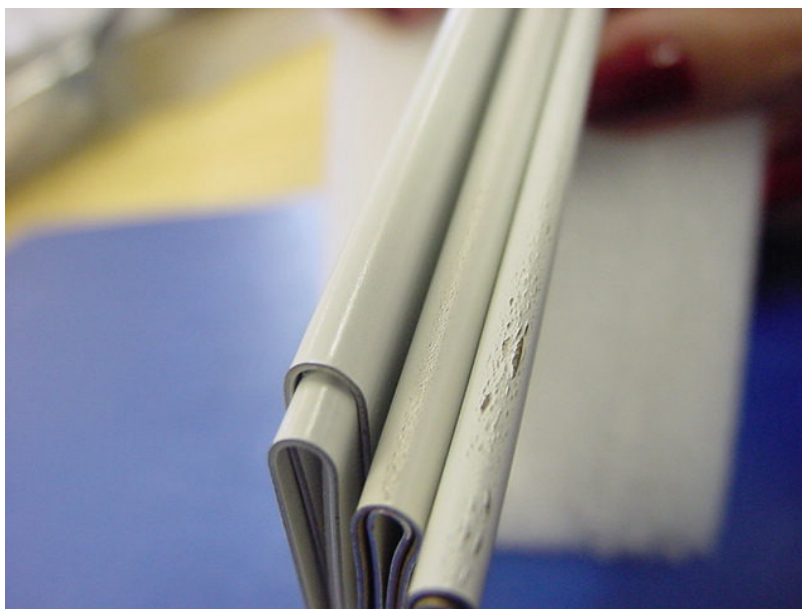


Figura 23 – Chapas com dobras T-Bend normais de uma linha de pintura.

3.3.5 Impacto

O teste de impacto tem por objetivo analisar a resistência do revestimento ao impacto. Consiste em se soltar uma esfera de diâmetro determinado a uma certa altura sobre a chapa pré-pintada. A combinação do peso da esfera com a altura fornece a força do impacto sobre a chapa. Esta região deformada é analisada para verificar se houve trincas. Também é comum a utilização de uma fita adesiva nesta região para confirmar se não houve destacamento. Os ensaios foram feitos conforme Norma ASTM D2793-99 ^[83].

3.3.6 “Rub Test”

Para testar a cura da tinta numa linha de “Coil Coating”, utiliza-se o teste conhecido como “Rub Test”, que consiste em se esfregar sobre a amostra uma gaze embebida em solvente (MEK – Metil Etil Cetona). Geralmente numera-se o teste pelo número de duplas fricções. Se uma chapa for aprovada em 100, significa que após 100 duplas fricções, não ocorreu a degradação da tinta, indicando que ela está bem curada. Os ensaios foram feitos conforme Norma ASTM D5402-99 ^[84].

3.3.7 Dureza

A dureza superficial das tintas geralmente é medida através da dureza ao lápis. O teste consiste em se esfregar o lápis sobre a superfície pintada. O lápis anterior ao que riscar a superfície da tinta será a dureza da tinta. Por exemplo, se um lápis H risca a superfície e o F não, a dureza do filme será F.

Os lápis utilizados seguem a seguinte classificação:

(macio) 6B-5B-4B-3B-2B-B-HB-F-H-2H-3H-4H-5H-6H (duro)

Os ensaios foram realizados segundo Norma ASTM D3363-00 ^[85].

3.4 . INTEMPERISMO EM CÂMARA DE Q-UV

Com o objetivo de se analisar o efeito da exposição dos revestimentos ao sol, optou-se pela exposição em câmara de Q-UV. A luz UV (Ultra Violeta) não reproduz a luz solar, mas sim a degradação que a luz solar provoca na resina. Este é um teste muito utilizado para a comparação de resinas.

O ensaio foi realizado com base na norma ASTM G 154/00 ⁽⁸⁶⁾, em que os corpos-de-prova são expostos alternadamente à luz ultravioleta e condensação em um ciclo repetitivo. A fonte de UV está na faixa de lâmpadas fluorescentes, com emissão das lâmpadas concentrada na faixa UV. A condensação é produzida por

exposição da superfície-teste a uma mistura de ar e vapor d'água saturada e aquecida, enquanto o lado inverso do corpo-de-prova está exposto ao resfriamento pela temperatura ambiente.

As condições utilizadas neste ensaio foram:

- *Lâmpadas fluorescentes*: UVB – 313;
- *Ciclo*: 8 horas de UV a 60°C;
4 horas de condensação/umidade a 40°C;
- Tempo de exposição: 500 horas ;
- Irradiância: 0,55 W/m².

3.5 ENSAIO DE SALT SPRAY

Como já dito, realizou-se o teste de “Salt Spray” nas amostras com o objetivo de se comparar com o resultado de EIS.

As amostras utilizadas no ensaio foram amostras padrão de ambos os substratos com o sistema A e com o sistema B.

O ensaio foi realizado conforme norma ASTM B 117⁽⁸⁷⁾, em câmara de névoa salina BASS, obedecendo as seguintes condições:

- solução salina: cloreto de sódio (NaCl) em água deionizada a 5% (50 g/L);
- pH da solução entre 6,7 e 7,2;
- fluxo de névoa com média de 1,8 mL/hora;
- temperatura (35 ± 1) °C.

3.6 MEDIDAS DE EIS

As medidas de EIS foram feitas em chapas padrão (planas), em chapas com dobra T-Bend e em chapas envelhecidas em câmara de Q-UV.

As chapas T-Bend foram dobradas conforme Norma ASTM D4145/96 ^{(88]} e especificação do fornecedor da tinta.

O envelhecimento das chapas foi feito em câmara de Q-UV por 500 horas. Mediu-se a cor e brilho das chapas antes e após o teste para verificar sua degradação.

As amostras foram identificadas conforme Tabela 4, onde receberam a terminação “quv” quando envelhecidas e “T” quando dobradas.

Tabela 4 – Identificação das amostras

SUBSTRATO	SIST.PINTURA	
CFF	A	-
CFF	A	quv
CFF	A	T
CFF	B	
CFF	B	quv
CFF	B	T
CZI	A	
CZI	A	quv
CZI	A	T
CZI	B	
CZI	B	quv
CZI	B	T

3.6.1 Preparação das células

As células eletroquímicas foram montadas de acordo com as Figuras 24 e 25, de tal maneira que a região de interesse da amostra ficasse imersa no eletrólito, no caso solução de NaCl a 4%. Foram utilizados copos plásticos com diâmetro 46,9 mm que foram fixados às amostras com adesivo epóxi. O eletrodo de referência utilizado foi o de calomelano e o contra-eletrodo uma chapa de platina. Foi utilizado um potenciostato/galvanostato da EG&G INSTRUMENTS e um analisador de resposta

da SOLARTRON INSTRUMENTS. As medidas foram obtidas na faixa de frequência entre 0,1 a 100.000 Hz com uma amplitude de 5 mV.

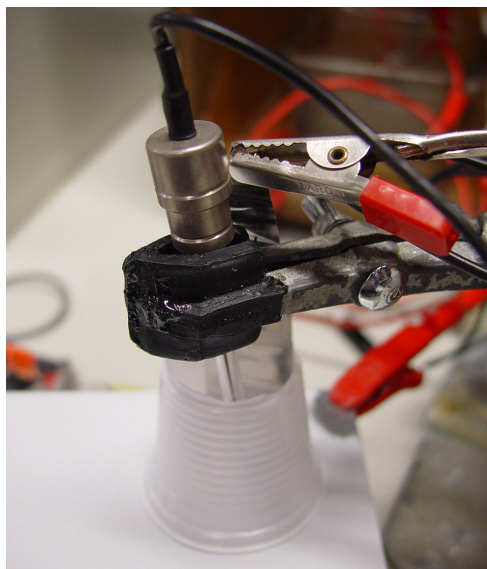


Figura 24 – Foto representando o esquema montado para as medições eletroquímicas em chapas planas.

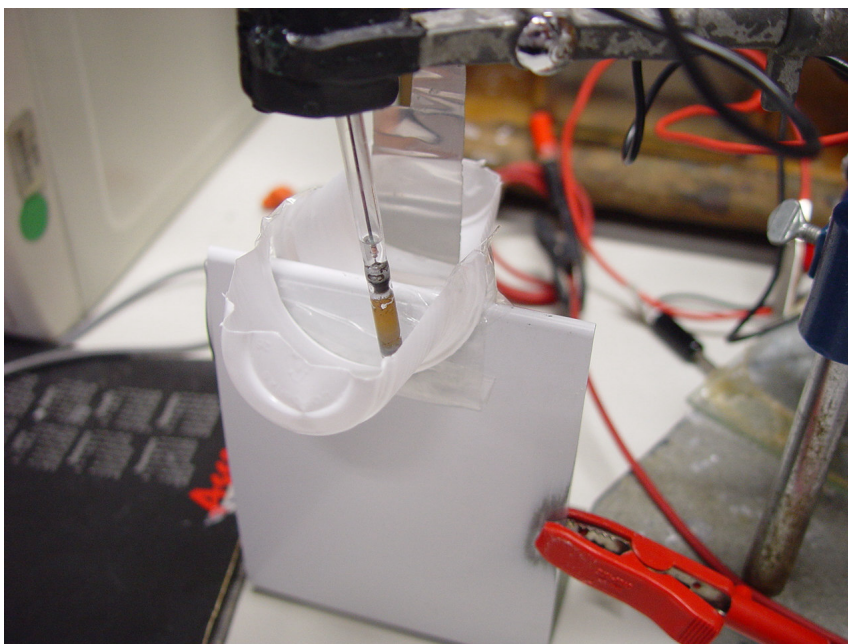


Figura 25 – Foto representando o esquema montado para as medições eletroquímicas com dobra T-Bend.

4. RESULTADOS DA CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS

4.1 RESULTADOS DA FOSFATIZAÇÃO

Os pesos da camada de fosfato obtido para as chapas galvanizadas com 30 segundos de imersão no fosfato estão na Tabela 5.

Tabela 5 – Resultados de peso de camada de fosfato de zinco (tempo 30 s)

	M1	M2	Peso
Amostra 1	14,0897	14,0606	0,0291
Amostra 2	14,0679	14,0353	0,0326
Amostra 3	14,1291	14,0999	0,0292
Amostra 4	13,8692	13,8424	0,0268
		Média	0,0294

Dividindo-se a média obtida pelas duas faces obtém-se 0,0147 g de fosfato de zinco.

Aplicando-se a equação 71 para uma área de 0,278 dm², obtém-se:

$$\text{Peso do revestimento (mg/dm}^2\text{)} = 0,0147 \times 1000 / 0,278 = 52,91 \text{ mg/dm}^2 = 491 \text{ mg/ft}^2$$

Para se obter uma boa aderência da tinta e não prejudicar a flexibilidade, a camada de fosfato deve estar entre 100 – 400 mg/ft². Como a camada obtida estava um pouco alta, decidiu-se refazer o teste com 15 segundos de imersão. Os resultados obtidos estão na Tabela 6.

Tabela 6 – Resultados de peso de camada de fosfato de zinco (15s)

	M1	M2	Peso
Amostra 1	13,979	13,9692	0,0098
Amostra 2	13,7625	13,7522	0,0103
Amostra 3	13,9347	13,9274	0,0073
Amostra 4	13,8961	13,8919	0,0042
		Média	0,0079

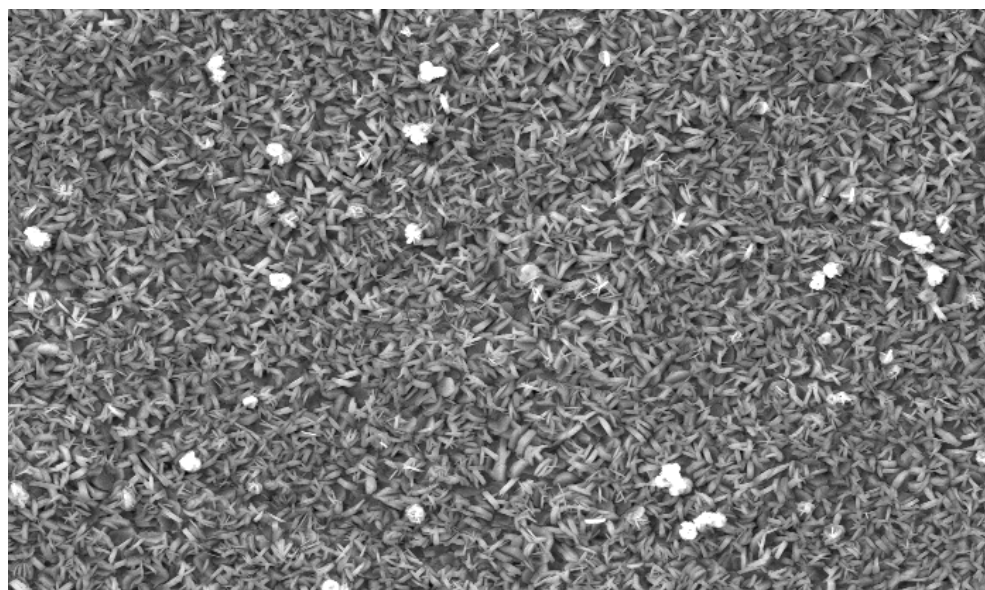
Dividindo-se pelas duas faces : 0,0039 g

Aplicando novamente a equação:

Peso do revestimento (mg/dm^2) = $0,0039 \times 1000 / 0,278 = 14,2 \text{ mg/dm}^2 = 132 \text{ mg/ft}^2$

Desta vez o peso ficou dentro do especificado.

Foram analisadas duas amostras no MEV para verificar a aparência e o tamanho dos grãos de fosfato. O tamanho encontrado estava entre 5 e 9 μm , sendo que para se obter uma boa aderência o tamanho tem que ser menor que 10 μm . Como pode ser visto na Fig. 26, a camada está bem homogênea e compacta.

**Figura 26 – Camada de fosfato de zinco observada no MEV com um aumento de 500 X.**

Para as chapas de aço sem revestimento os resultados encontrados para a camada de fosfato estão na Tabela 7.

Tabela 7 – Peso das camadas de fosfato de ferro (15s)

	M1	M2	Peso
Amostra 1	11,3258	11,3234	0,0024
Amostra 2	11,0705	11,0693	0,0012
Amostra 3	11,0225	11,0206	0,0019
Amostra 4	11,1509	11,1491	0,0018
Amostra 5	11,1523	11,1495	0,0028
		Média	0,0020

Dividindo-se a média pelas duas faces : 0,0010g

Aplicando-se novamente a Equação 71:

$$\text{Peso do revestimento (mg/dm}^2\text{)} = 0,00101 \times 1000 / 0,278 = 3,63 \text{ mg/dm}^2 = 33,7 \text{ mg/ft}^2$$

A especificação para se obter uma boa camada é de 10 a 40 mg/ft², sendo que o valor encontrado está dentro desta especificação.

4.2 RESULTADOS DA CARACTERIZAÇÃO DAS TINTAS

4.2.1 Sólidos por massa (SM) e sólidos por volume(SV)

4.2.1.1 Sistema A

Os valores encontrados na análise de sólidos por massa e sólidos por volume do “primer” A estão nas Tabelas 8 e 9.

Tabela 8 – Valores obtidos no cálculo do SM do “primer” A.

SÓLIDOS POR MASSA							
nº amostra	massa da folha de alumínio(g)	massa seringa + tinta(g)	massa seringa após transferir 1 ml (g)	massa de tinta úmida (g)	massa de folha de alumínio + tinta (g)	massa de tinta seca (g)	SM (%)
1	1,4028	41,2933	40,3308	0,9625	1,7686	0,3658	38%
2	1,4072	40,3308	39,2759	1,0549	1,8085	0,4013	38%
3	1,4284	39,2759	38,2991	0,9768	1,801	0,3726	38%
						MÉDIA	38%

Tabela 9 – Valores obtidos para o cálculo do SV do “primer” A.

SÓLIDOS POR VOLUME							
Nº Amostra	massa do disco no ar (g)	massa do disco na água (g)	massa do disco rev.no ar (g)	massa do disco rev. na água (g)	Temp. água ° C	densidade água (g/cm ³)	SV (%)
1	2,9917	1,8933	3,1442	1,9235	25	0,78506	39%
2	3,033	1,9128	3,1906	1,9516	25	0,78506	37%
3	3,1316	1,9817	3,2886	2,0155	25	0,78506	38%
						MÉDIA	38%

Todos os valores encontrados para o “primer” A estão de acordo com a especificação fornecida pelo fornecedor.

Os valores encontrados no teste de SM para o acabamento A estão na Tabela 10.

Tabela 10 – Valores obtidos para o cálculo do SM do acabamento A.

SÓLIDOS POR MASSA							
nº amostra	massa da folha de alumínio (g)	massa seringa + tinta (g)	massa seringa após transferir 1 ml (g)	massa de tinta úmida (g)	massa de folha de alumínio + tinta (g)	massa de tinta seca (g)	SM (%)
1	1,443	40,3376	38,7143	1,6233	2,5337	1,0907	67%
2	1,424	38,7143	37,0931	1,6212	2,5165	1,0925	67%
						MÉDIA	67%

Não foi possível realizar o teste de Sólidos por Volume para o acabamento A.

Os valores encontrados para o teor de SM do acabamento A estão de acordo com a especificação do fornecedor da tinta.

4.2.1.2 Sistema B

Os resultados encontrados no teste de SM e SV para o “primer” B estão nas Tabelas 11 e 12.

Tabela 11 – Valores obtidos no cálculo do SM do “primer” B.

SÓLIDOS POR MASSA							
nº amostra	massa da folha de alumínio (g)	massa seringa + tinta (g)	massa seringa após transferir 1 ml (g)	massa de tinta úmida (g)	massa de folha de alumínio + tinta (g)	massa de tinta seca (g)	SM (%)
1	1,394	43,8581	42,4609	1,3972	2,0972	0,7032	50%
2	1,4993	42,4609	40,6367	1,8242	2,4109	0,9116	50%
3	1,3251	40,6367	38,352	2,2847	2,4369	1,1118	49%
						MÉDIA	50%

Tabela 12 – Valores obtidos para o cálculo do SV do “primer” B.

SÓLIDOS POR VOLUME							
Nº Amostra	massa do disco no ar (g)	massa do disco na água (g)	massa do disco rev.no ar (g)	massa do disco rev. na água (g)	Temp. água (°C)	densidade água (g/cm ³)	SV (%)
1	2,9247	1,8473	3,011	1,8685	25	0,78506	41%
2	2,8411	1,7948	2,9200	1,8138	25	0,78506	41%
3	3,0582	1,9336	3,1381	1,9530	25	0,78506	41%
						MÉDIA	41%

Os valores obtidos também estão dentro da especificação fornecida pelo fornecedor da tinta.

Os valores encontrados no teste de SM para o acabamento B estão na Tabela 13.

Tabela 13 – Valores obtidos para o cálculo do SM do acabamento B.

SÓLIDOS POR MASSA							
nº amostra	massa da folha de alumínio (g)	massa seringa + tinta (g)	massa seringa após transferir 1 ml (g)	massa de tinta úmida (g)	massa de folha de alumínio + tinta (g)	massa de tinta seca (g)	SM (%)
1	1,4356	45,9441	44,4329	1,5112	2,394	0,9584	63%
2	1,5013	44,4329	42,0451	2,3878	3,0083	1,507	63%
3	1,4413	42,0451	39,631	2,4141	2,955	1,5137	63%
						MÉDIA	63%

Também não foi possível calcular o SV deste acabamento.

Os valores encontrados estão de acordo com a especificação do fornecedor da tinta.

Como pode ser observado todos os resultados foram coerentes com a especificação, indicando um SV maior no primer B e um SM maior também no acabamento B. Estes desempenhos estão mais relacionados com as propriedades de aplicação e rendimento da tinta e provavelmente não irão interferir na avaliação feita por EIS.

4.2.2 Infra-vermelho

A análise de infra-vermelho das resinas foi feita no LACTEC. Os resultados obtidos seguem nas Figuras 27 a 30 :

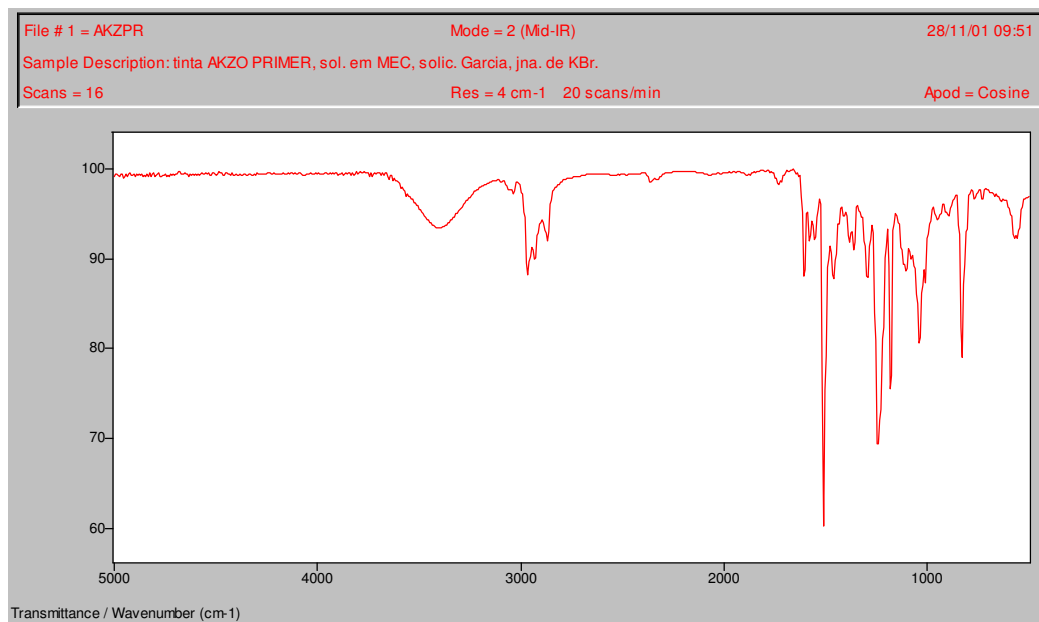


Figura 27 – Espectro de infra-vermelho obtido para a resina do “primer” A (epoxi).

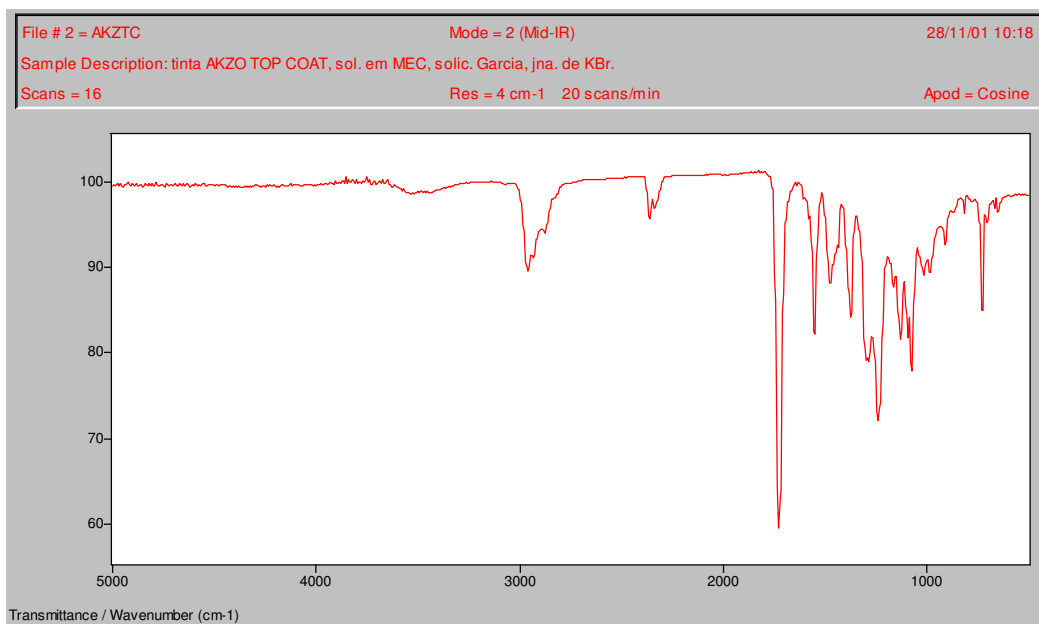


Figura 28 – Espectro de infra-vermelho da resina do acabamento A (poliéster)

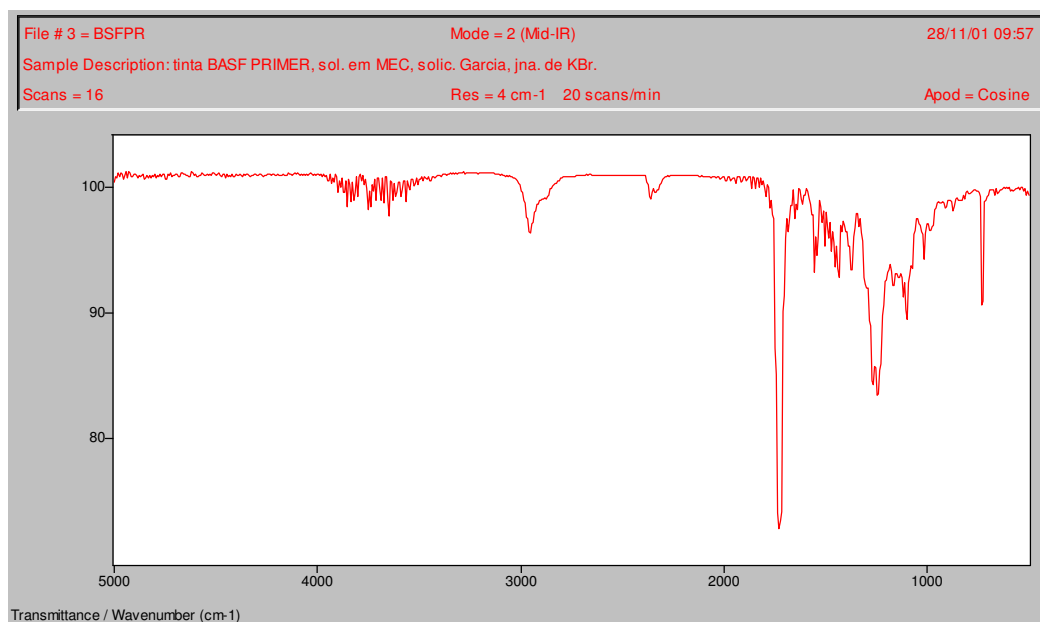


Figura 29 – Espectro de infra-vermelho da resina do “primer” B (poliéster).

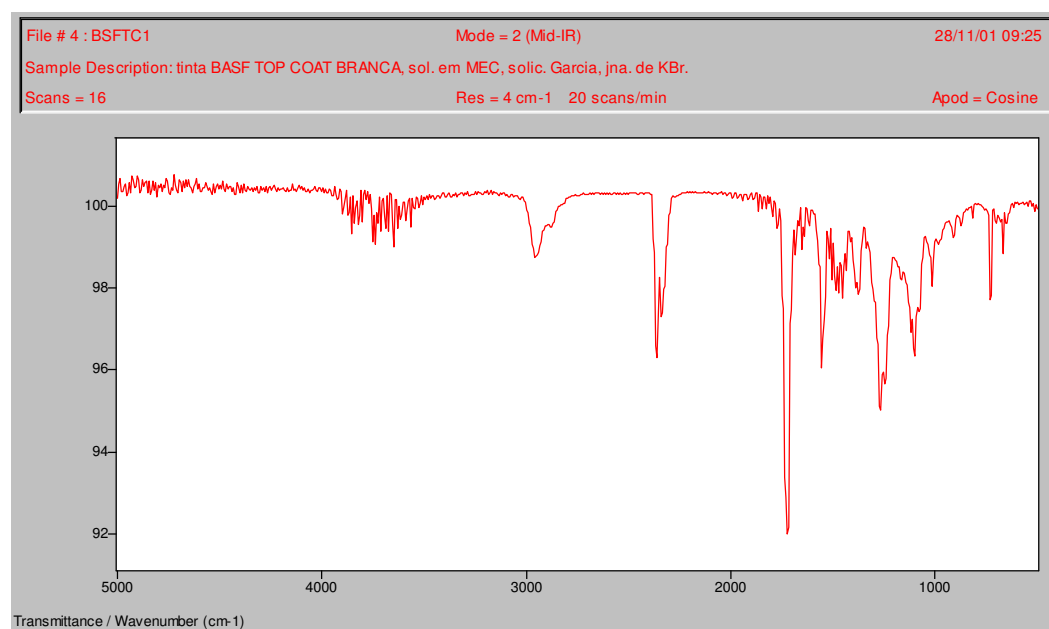


Figura 30 – espectro de infra-vermelho da resina do acabamento B (poliéster)

A análise confirmou que o “primer” do sistema A é resina epóxi e que o acabamento é poliéster e que o “primer” do sistema B possui epoxi/poliéster e o acabamento é poliéster.

4.2.3 DSC e TGA

As análises de DSC e TGA também foram feitas no LACTEC e os resultados obtidos estão nos gráficos das figuras 31 a 34:

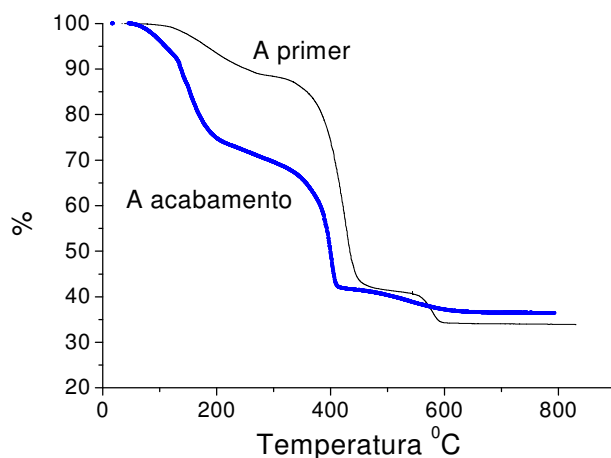


Figura 31 – Resultado de TGA para as tintas de “primer” e acabamento A.

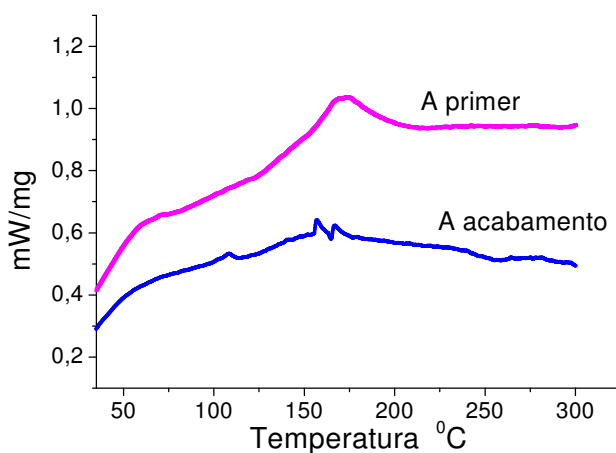


Figura 32 – Resultado do DSC para as tintas “primer” e acabamento A.

Pelo gráfico de TGA para o sistema A, encontram-se valores de SM próximo dos encontrados no teste de SM.

Analisando o gráfico de DSC, percebe-se que no sistema A o “primer” cura a uma temperatura de +/- 160° C enquanto que o acabamento cura a +/- 170° C.

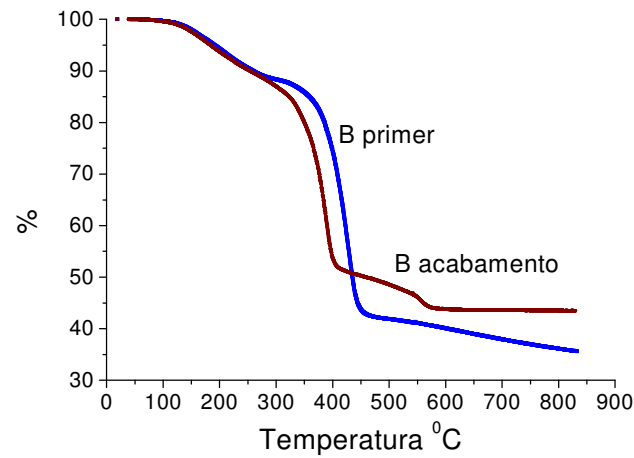


Figura 33 – Resultado do TGA para o “primer” e acabamento B.

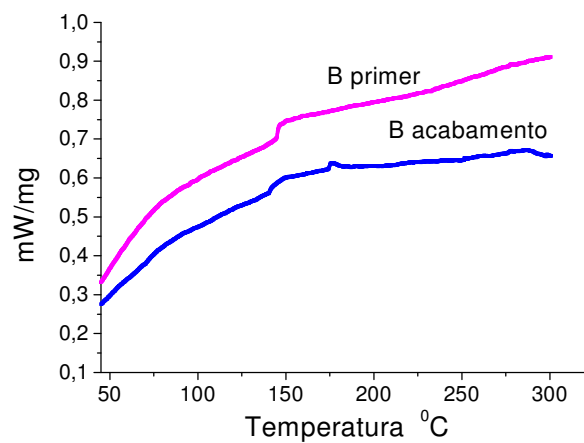


Figura 34 – Resultado do DSC para o “primer” e acabamento B.

Pelo gráfico de TGA para o sistema B, também encontram-se valores próximos dos encontrados no teste convencional de SM.

No gráfico de DSC percebe-se que ambas as resinas (“primer” e acabamento) curam a aproximadamente 150° C.

Não foram encontrados nos testes de DSC e TGA nenhum valor que indique uma diferenciação entre os revestimentos na análise de EIS.

4.3 RESULTADOS DA CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS

4.3.1 Espessuras

Os valores encontrados na leitura das espessuras de ambos os sistemas encontram-se nas Tabelas 14 e 15. Foram feitas leituras em três pontos e calculou-se a média dos valores.

Tabela 14 – Tabela dos valores de espessura para as chapas com sistema A.

CZI - A	primer (μ)			acabamento (μ)			total (μ)		
	1	2	3	1	2	3	1	2	3
	8	6	4	20	22	20	28	28	24
	10	6	4	18	22	22	28	28	26
	8	4	6	22	10	20	30	14	26
média no ponto	8,7	5,3	4,7	20	18	20,7	28,7	23,3	25,3
média na chapa	6,2			19,6			25,8		

CFF-A	primer (μ)			acabamento (μ)			total (μ)		
	1	2	3	1	2	3	1	2	3
	6	6	6	20	20	20	26	26	26
	6	4	8	18	20	20	24	24	28
	4	6	6	20	18	22	24	24	28
média no ponto	5,3	5,3	6,7	19,3	19,3	20,7	24,7	24,7	27,3
média na chapa	5,8			19,8			25,6		

Tabela 15 – Tabela com os valores de espessura para as chapas com sistema B.

CZI - B	primer (μ)			acabamento (μ)			total (μ)		
	1	2	3	1	2	3	1	2	3
	10	10	8	14	16	16	24	26	24
	8	8	10	16	14	14	24	22	24
	6	8	10	16	16	14	22	24	24
média no ponto	8,0	8,7	9,3	15,3	15,3	14,7	23,3	24,0	24,0
média na chapa	8,7			15,1			23,8		

CFF-B	primer (μ)			acabamento (μ)			total (μ)		
	1	2	3	1	2	3	1	2	3
	8	6	6	18	16	20	26	22	26
	8	6	6	16	14	20	24	20	26
	8	8	8	18	16	18	26	24	26
média no ponto	8,0	6,7	6,7	17,3	15,3	19,3	25,3	22,0	26,0
média na chapa	7,1			17,3			24,4		

Os valores encontrados nas espessuras mostram que o “primer” do sistema B ficou com uma camada um pouco maior que o do sistema A e que com o acabamento ocorreu o contrário, o sistema B está com a espessura um pouco mais baixa. Ambos os sistemas estão dentro do padrão de espessura de uma linha de “Coil Coating”.

4.3.2 Cor e Brilho

Os resultados de cor e brilho obtidos na caracterização das amostras estão nas Tabelas 16 e 17. Também efetuaram-se três medidas para a obtenção de uma média dos valores.

Tabela 16 – Tabela com os valores encontrados nas medições de brilho e cor para o sistema A.

CFF-A	COR			BRILHO	CZI-A	COR			BRILHO
	a	b	L			a	b	L	
	-1,55	-1,29	86,91			-1,68	-1,3	87,32	
	-1,57	-1,11	87,14			-1,69	-1,38	87,34	
	-1,64	-1,36	87,14			-1,68	-1,33	87,25	
média	-1,59	-1,25	87,06	27,8 ± 1,4	média	-1,68	-1,34	87,30	28,3 ± 1,4
desvio	0,05	0,13	0,13		desvio	0,01	0,04	0,05	

Analisando-se a Tabela 16 acima obteve-se para o sistema A um valor de brilho médio de 27 u.b., e na cor os valores de L = 87, a=-1,6 e b = -1,3. Estes valores variaram muito pouco de chapa a chapa.

Tabela 17 – Tabela com os valores encontrados nas medições de brilho e cor para o sistema B.

CFF-B	COR			BRILHO	CZI-B	COR			BRILHO
	a	b	L			a	b	L	
	-0,48	2,25	85,64			-0,49	2,4	85,71	
	-0,44	2,29	85,03			-0,45	2,41	85,74	
	-0,46	2,38	85,63			-0,49	2,22	85,74	
média	-0,46	2,31	85,43	24,3 ± 0,6	média	-0,48	2,34	85,73	24,4 ± 0,6
desvio	0,02	0,07	0,35		desvio	0,02	0,11	0,02	

Analisando-se a Tabela 17, obteve-se para o sistema B um valor de brilho médio de 24 u. b., e para a cor os valores de L= 85,5 ; a= -0,47 e b = 2,3. Os valores variaram muito pouco de chapa para chapa.

4.3.3 Testes físicos (MEK, Impacto, T-Bend, Dureza)

Todos os testes físicos foram realizados conforme Norma e de acordo com a especificação da tinta. Os resultados encontram-se nas Tabelas 18 e 19.

Tabela 18 – Tabela com os resultados obtidos nos testes físicos para o sistema A.

CHAPA	MEK(100)	IMPACTO	T-Bend	Dureza
CZI-A	OK	80 lb.pol	3T	F
	OK	80 lb.pol	3T	F
	OK	80 lb.pol	3T	F
CHAPA	MEK(100)	IMPACTO	T-Bend	Dureza
CFF-A	OK	80 lb.pol	3T	F
	OK	80 lb.pol	3T	F
	OK	80 lb.pol	3T	F

Tabela 19 – Tabela com os resultados obtidos nos testes físicos para o sistema B.

CHAPA	MEK(100)	IMPACTO	T-Bend	Dureza
CZI-B	OK	80 lb.pol	3T	F
	OK	80 lb.pol	3T	F
	OK	80 lb.pol	3T	F
CHAPA	MEK(100)	IMPACTO	T-Bend	Dureza
CFF-B	OK	80 lb.pol	3T	F
	OK	80 lb.pol	3T	F
	OK	80 lb.pol	3T	F

Todos os sistemas tiveram um bom desempenho nos testes físicos, indicando que o material estava bem curado e dentro das especificações fornecidas.

4.4 INTEMPERISMO ARTIFICIAL

Para melhor avaliar o efeito do intemperismo nas chapas em câmara de Q-UV, mediu-se sua cor e brilho antes e após a exposição a luz. Os resultados encontrados estão nas Tabelas 20 e 21.

Tabela 20 – Resultados das chapas do sistema A

		antes do QU-V				depois do QU-V		
		COR				COR		
CFF-A	BRILHO	a	b	L	BRILHO	a	b	L
	27,8	-1,55	-1,29	86,91	13,3			
		-1,57	-1,11	87,14		-1,6	0,33	86,67
		-1,64	-1,36	87,14		-1,52	1,03	85,61
	média	-1,59	-1,25	87,06	média	-1,56	0,68	86,14
				desvio de cor	0,03	1,93	-0,92	
CZI-A	BRILHO	a	b	L	BRILHO	a	b	L
	28,3	-1,68	-1,3	87,32	12,1			
		-1,69	-1,38	87,34		-1,67	-0,62	87,82
		-1,68	-1,33	87,25		-1,67	-0,56	87,55
	média	-1,68	-1,34	87,30	média	-1,67	-0,59	87,69
				desvio de cor	0,01	0,75	0,38	

Tabela 21 – Resultados das chapas do sistema B

		antes do QU-V				depois do QU-V		
		COR				COR		
CFF-B	BRILHO	a	b	L	BRILHO	a	b	L
	24,3	-0,48	2,25	85,64	9,8			
		-0,44	2,29	85,03		-0,55	3,43	85,75
		-0,46	2,38	85,63		-0,52	3,77	85,71
	média	-0,46	2,31	85,43	média	-0,54	3,60	85,73
					desvio de cor	-0,08	1,29	0,30
CZI-B	BRILHO	a	b	L	BRILHO	a	b	L
	24,4	-0,49	2,4	85,71	9,5			
		-0,45	2,41	85,74		-0,55	3,51	85,88
		-0,49	2,22	85,74		-0,57	3,34	85,98
	média	-0,48	2,34	85,73	média	-0,56	3,43	85,93
					desvio de cor	-0,08	1,08	0,20

Observa-se pelos resultados apresentados que, para os sistemas A e B houve uma perda significativa do brilho (em torno de 45 %) e uma degradação da cor (todas variaram mais no eixo b, tendendo ao amarelo).

4.5 RESULTADO DO “SALT SPRAY”

A primeira análise de “Salt Spray” foi feita com 500 horas. Todas as amostras do substrato sem zinco estavam com bastante empolamento, e corroídas de aproximadamente 2 mm a partir do corte, conforme pode ser visto na Fig. 35. A amostra do sistema A apresentou maior grau de empolamento que a do sistema B. Nenhum indício de corrosão ou bolhas ocorreu nas chapas galvanizadas como pode ser visto na Fig.36. Estas chapas foram expostas na câmara por mais 500 horas.



sistema A



sistema B

Figura 35 – Foto das chapas finas a frio após 500 horas de “Salt Spray”.



sistema B



sistema A

Figura 36 – Foto das chapas galvanizadas após 500 horas de “Salt Spray”.

As amostras galvanizadas foram retiradas após 1000 horas de “Salt Spray” e apresentaram empolamento médio e corrosão a partir do risco menor que 2 mm. Como pode ser visto na Fig.37, a amostra do sistema B apresentou bolhas maiores e mais esparsas enquanto que o sistema A apresentou bolhas pequenas mas em maior quantidade.

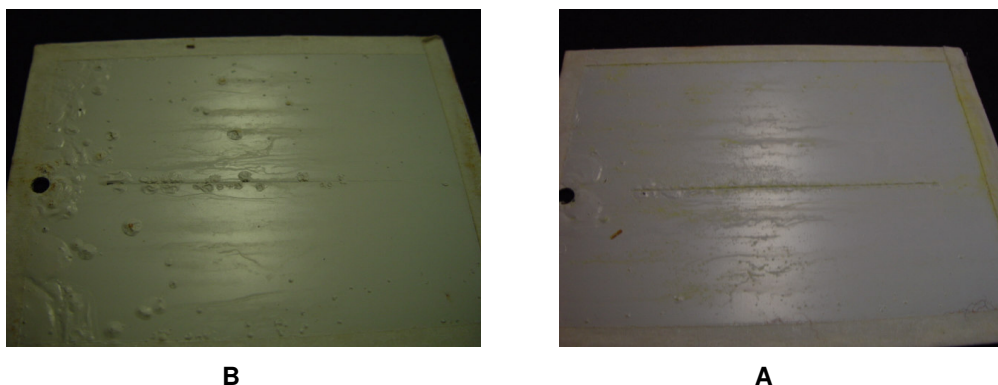


Figura 37 – Foto das chapas galvanizadas após 1000 horas de “Salt Spray”.

Pelos testes de “Salt Spray” pode-se concluir que o substrato tem função dominante na proteção à corrosão, sendo que observa-se um comportamento diferenciado entre o sistema A e o sistema B na questão do empolamento, apesar de ambos os sistemas apresentarem o mesmo avanço de corrosão a partir do risco.

Nota-se que este comportamento diferenciado no empolamento foi contraditório dependendo do substrato. No material fina a frio, o sistema B apresentou um menor empolamento sendo que na chapa galvanizada o sistema A é que apresentou o menor empolamento.

5. RESULTADOS E ANÁLISE DE EIS

5.1 CHAPA FINA A FRIO A

A primeira amostra a ser analisada foi a de aço não revestido com o sistema A. Abaixo serão apresentados os resultados de Impedância para as chapas padrão, as chapas envelhecidas e com dobra T-Bend para este sistema.

5.1.1 Chapa Fina a Frio A padrão

Para facilitar a visualização do resultado selecionou-se as medidas mais representativas, ou seja, onde ocorreram as maiores mudanças. Para a chapa padrão fina a frio com o sistema A, obteve-se os seguintes resultados nos gráficos de Nyquist e Bode :

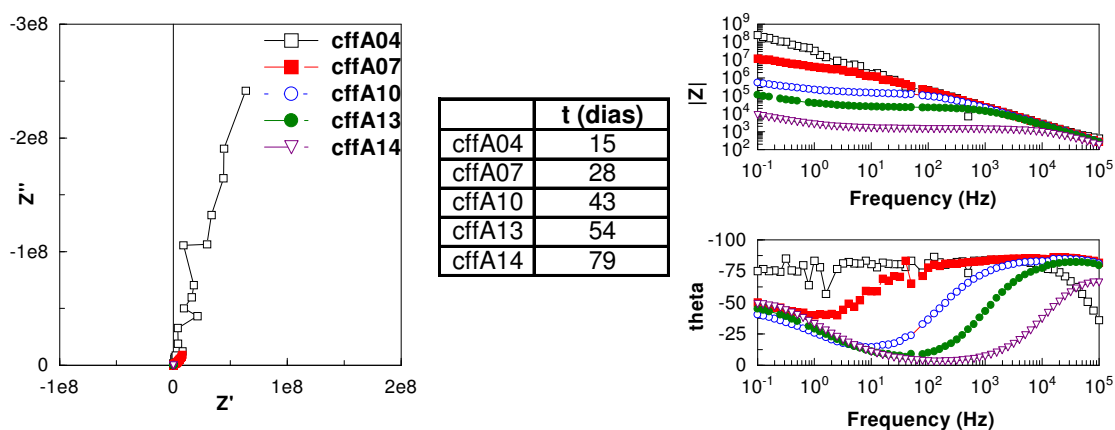


Figura 38 – Resultados do gráfico de Nyquist e do de Bode para a chapa fina a frio com o sistema A.

Para uma melhor visualização, ampliou-se a região inferior do gráfico de Nyquist.

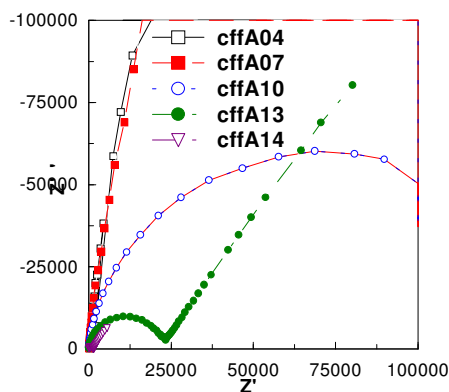


Figura 39 – Região inferior do gráfico de Nyquist para a chapa fina a frio com o sistema A.

Para um melhor entendimento dos gráficos analisou-se quatro circuitos diferentes. Inicialmente, quando a chapa pintada é colocada em contato com o eletrólito, ainda não há solução na interface metal/revestimento; portanto, nenhuma reação eletroquímica ou faradaica ocorre e as únicas informações obtidas dos dados de impedância devem ser relacionados com as propriedades dielétricas do revestimento. Uma primeira interpretação dos gráficos obtidos inicialmente mostram que eles devem ser descritos por uma função de transferência correspondente a um circuito equivalente construído de uma combinação em série de uma resistência do eletrólito (R_s) com um elemento de fase constante ($CPE = Q$), fig. 40 ⁽³⁾.

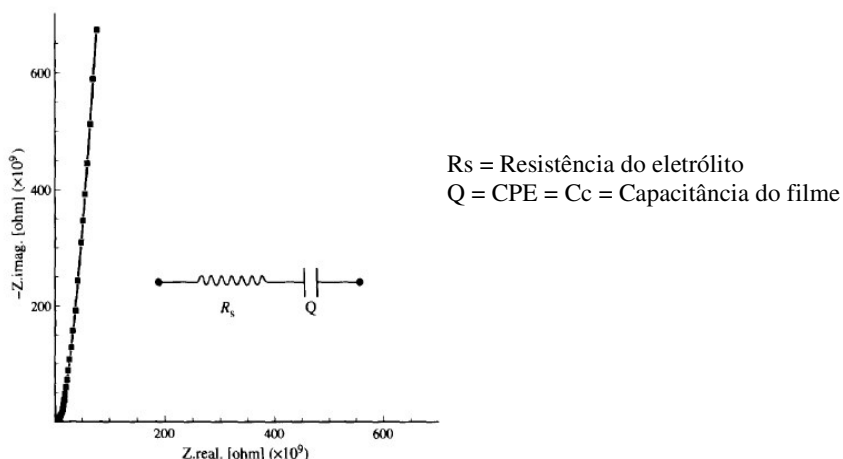


Figura 40 – Gráfico de Impedância para uma combinação em série $R(Q=C)$.

Com o aumento do tempo de imersão, a quantidade de água, oxigênio e íons que permeiam o revestimento, aumentam sua condutividade de maneira que a resistência R_c , associada a capacitância dielétrica ($Q=C_c$) torna-se mensurável; nestas condições, o diagrama de impedância e o circuito equivalente mostrado na Fig. 41, junto com a informação sobre a resistência iônica da membrana (R_c – que está relacionado com a presença de defeitos e poros e que curto-circuita o revestimento orgânico) e a capacitância dielétrica (C_c – cujo valor é associado com a penetração de água) podem ser obtidos ^(3,10,63).

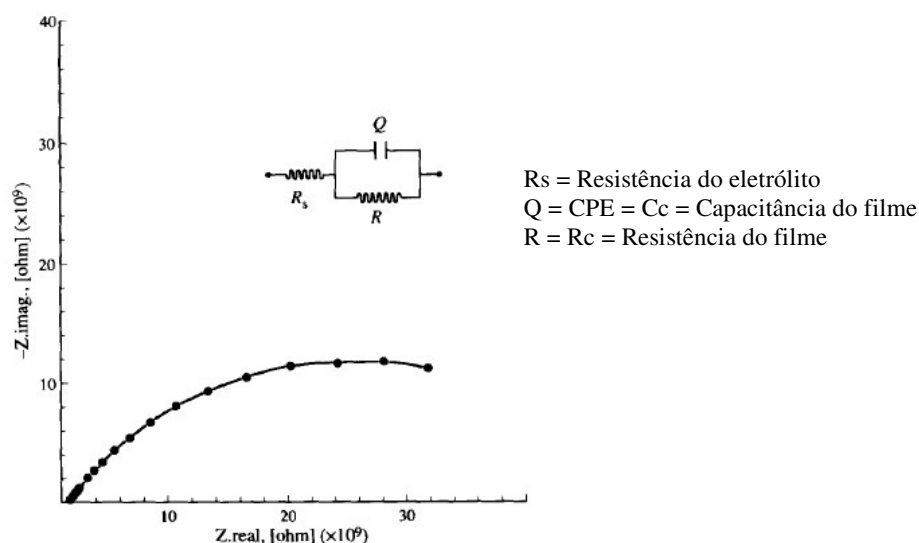


Figura 41 – Gráfico de impedância para uma combinação de R_s em série com uma combinação paralela $R(C=Q)$.

Posteriormente, uma vez que as espécies permeantes (água, íons, oxigênio) atingem o substrato metálico, o processo de corrosão se inicia causando o aparecimento da dupla camada eletroquímica ($Q = C_d$) e a resistência de transferência de carga (R_t) próprias do processo faradaico e relacionadas como $1/R_t$ com a taxa de corrosão ^(3, 50). Neste caso, a resposta da impedância e o circuito equivalente são os mostrados na Fig. 42 ^(3,6,10,11,48,49,50,63). Estes elementos são considerados simplificações da situação eletroquímica real no zinco, já que a reação de corrosão nestas condições é bastante complexa e envolve diferentes passos que podem ser determinados da impedância total. A possível presença de produtos de corrosão também influencia o valor aparente da capacitância da dupla camada ⁽²⁾.

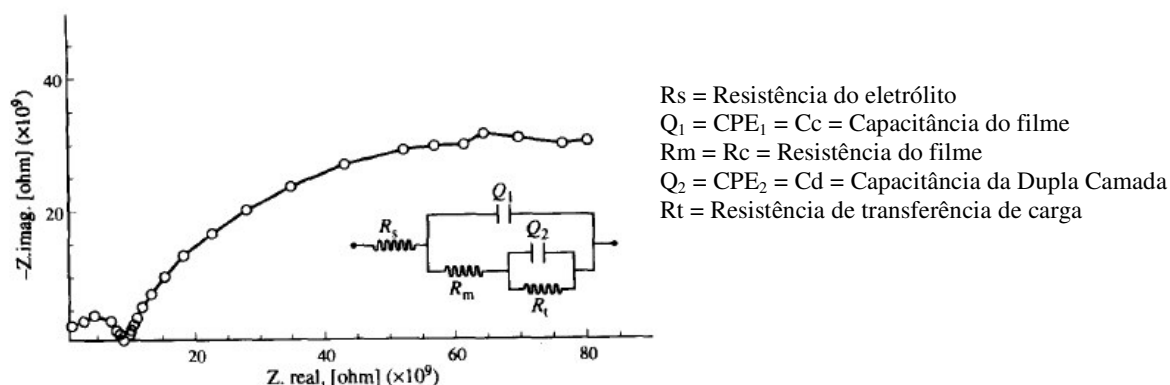


Figura 42 – Gráfico de impedância para amostras com duas constantes de tempo.

Este circuito pode ser conectado com um elemento tipo Warburg Z_w (onde $Z_w = [K(j\omega)^n]$, que é obtido a baixas frequências e está relacionado com a relaxação do processo de transporte de massa associado com a reação de redução de oxigênio^(3,9,47). Então, a constante de tempo a altas frequências deve ser o resultado da interação da Capacitância do revestimento ($Q_1 = C_c$) com a resistência iônica (R_t), a Capacitância da camada dupla ($Q_2 = C_d$) e o componente de difusão Z_w (Fig.43)^(3,9,47).

A distorção observada nas contribuições resistiva-capacitativas indicam um desvio do comportamento ideal em termos da distribuição das constantes de tempo devido a penetração tangencial do eletrólito na interface metal/revestimento, heterogeneidades na superfície, efeitos da rugosidade e/ou processos de difusão através do revestimento^(3, 10).

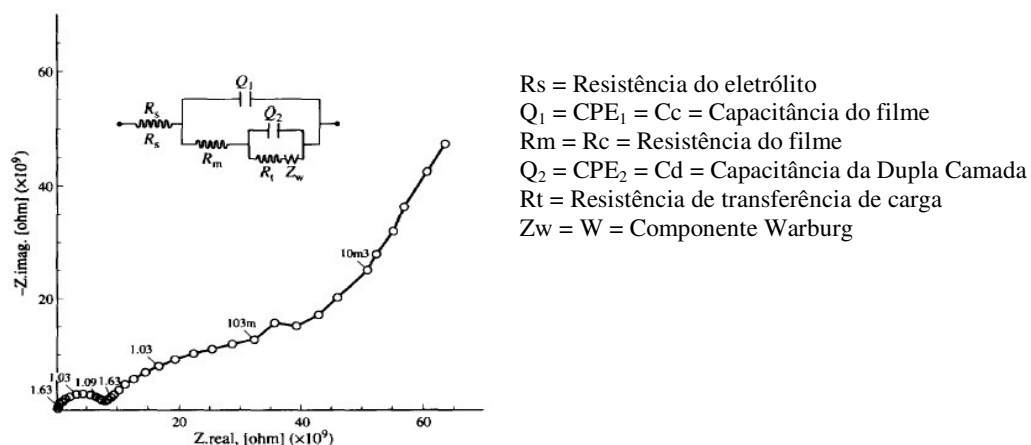


Figura 43 – O circuito elétrico generalizado.

Utilizando a função de transferência associada com os circuitos mais prováveis, estes fatores são levados em consideração pela utilização do CPE. Alguns ou todos estes mecanismos provavelmente estão envolvidos no sistema tratado aqui, entretanto, não há como fornecer uma descrição física precisa dos processos que ocorrem.

Então, o circuito utilizado no “fitting” para a obtenção dos parâmetros do circuito é o esquematizado abaixo.

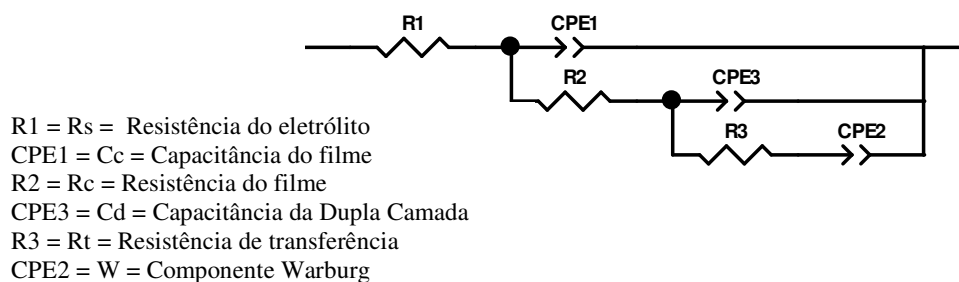
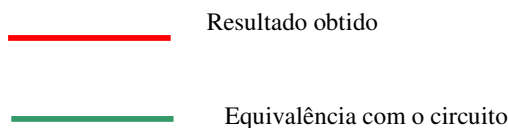


Figura 44 – Circuito utilizado para o “fitting” nos gráficos de Impedância.

Os valores obtidos através deste “fitting” com o circuito acima para os gráficos da chapa CFF-A foram os seguintes :



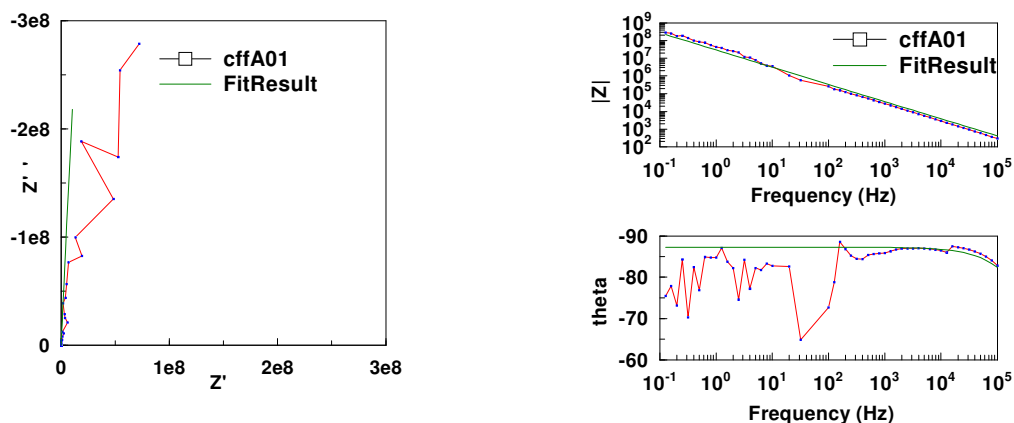


Figura 45 – Resultados do “fitting” do gráfico de Nyquist e de Bode para a chapa fina a frio com o sistema A após 1 dia de imersão.

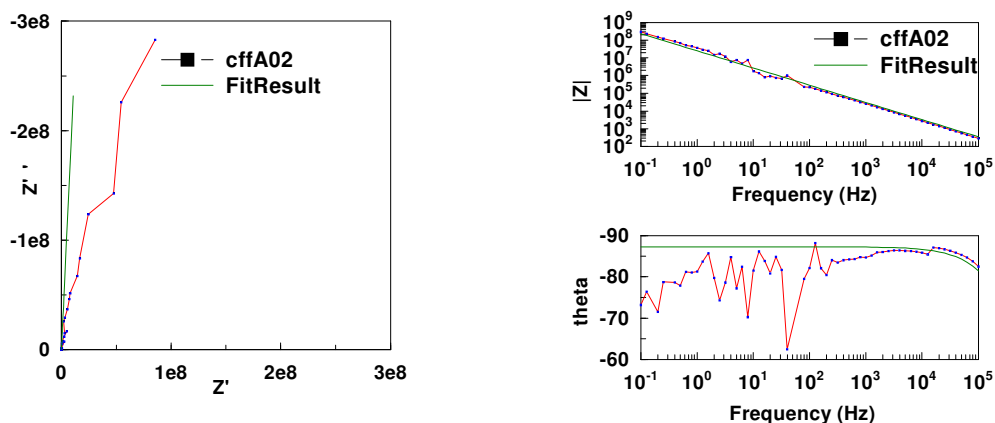


Figura 46 – Resultados do “fitting” do gráfico de Nyquist e de Bode para a chapa fina a frio com o sistema A após 8 dias de imersão.

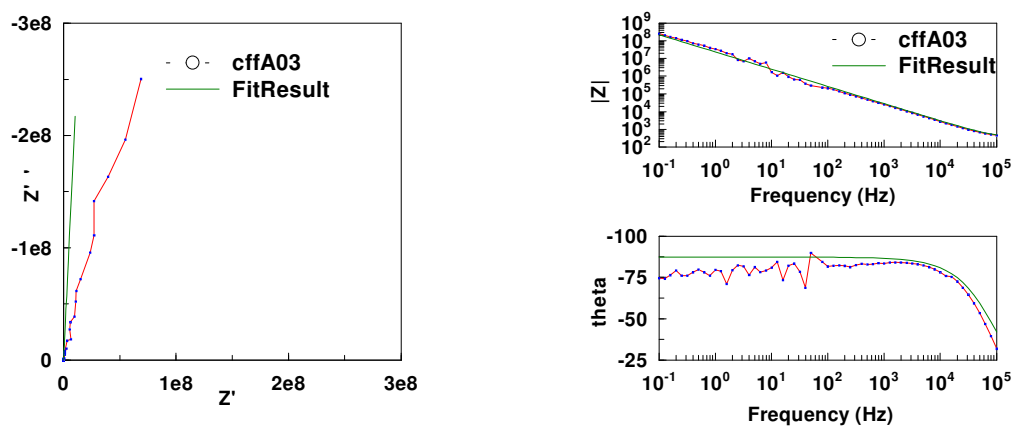


Figura 47 - Resultados do “fitting” gráfico de Nyquist e de Bode para a chapa fina a frio com o sistema A após 11 dias de imersão.

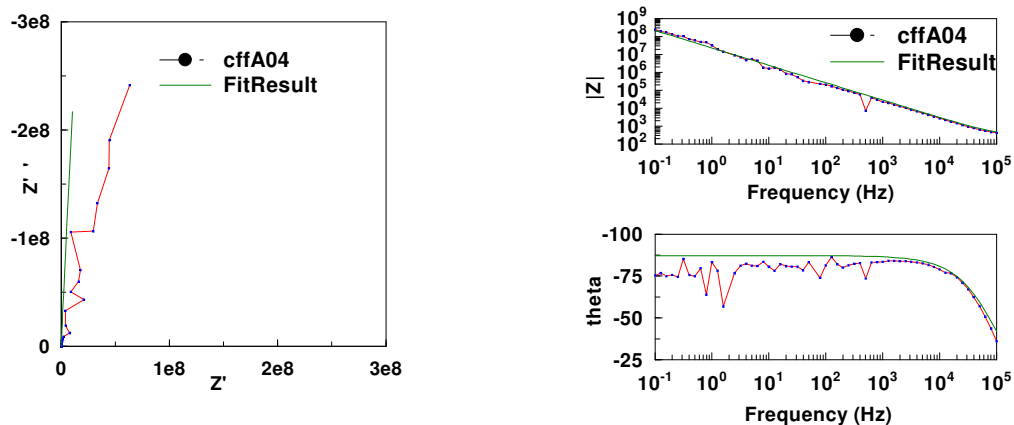


Figura 48 - Resultados do “fitting” do gráfico de Nyquist e de Bode para a chapa fina a frio com o sistema A após 15 dias de imersão.

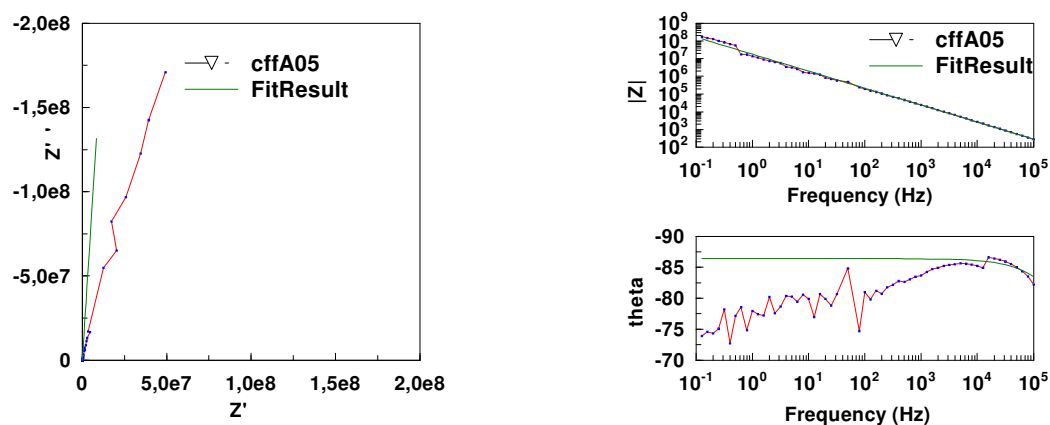


Figura 49 - Resultados do “fitting” do gráfico de Nyquist e Bode para a chapa fina a frio com o sistema A após 18 dias de imersão.

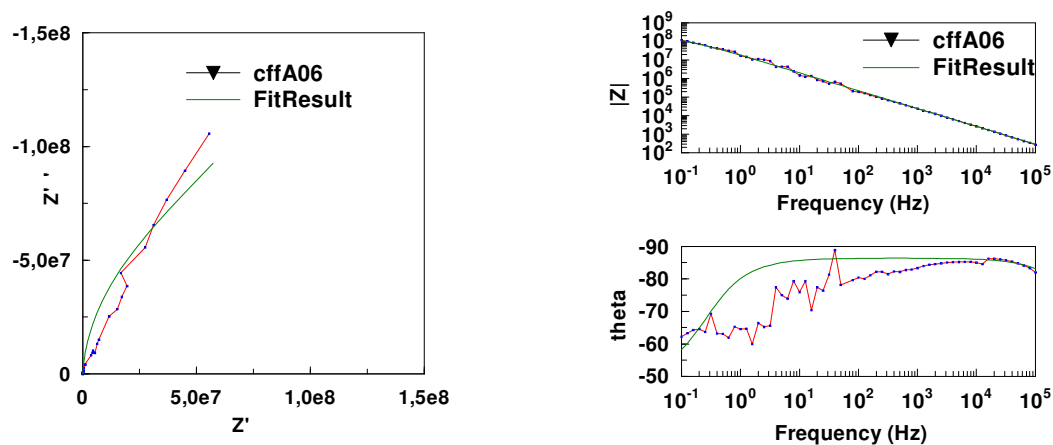


Figura 50 - Resultados do “fitting” gráfico de Nyquist e Bode para a chapa fina a frio com o sistema A após 22 dias de imersão.

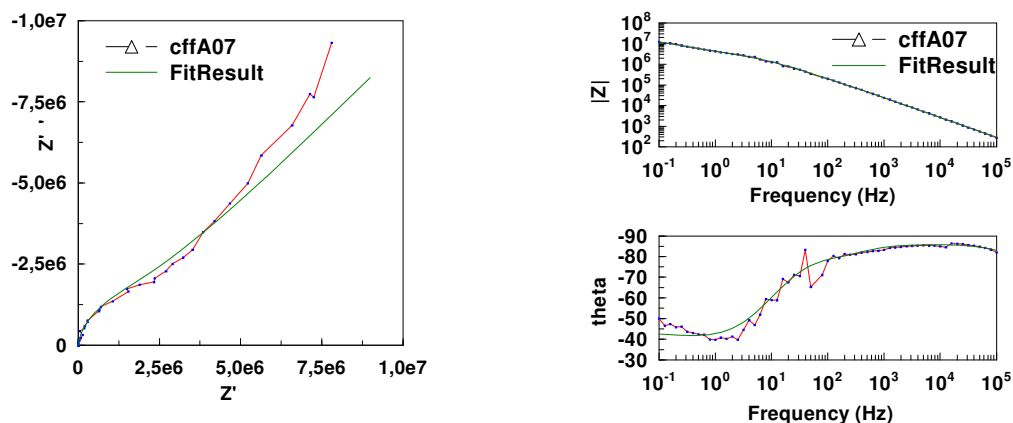


Figura 51 - Resultados do “fitting” do gráfico de Nyquist e Bode para a chapa fina a frio com o sistema A após 28 dias de imersão.

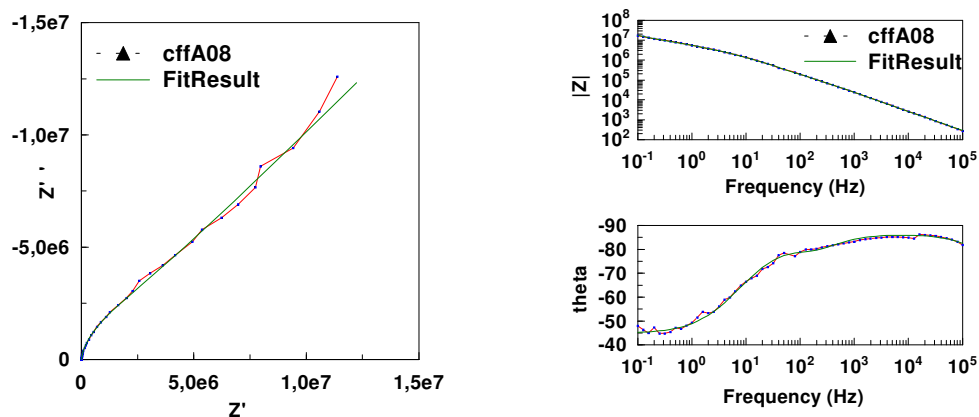


Figura 52 - Resultados do “fitting” para o gráfico de Nyquist e Bode para a chapa fina a frio com o sistema A após 31 dias de imersão.

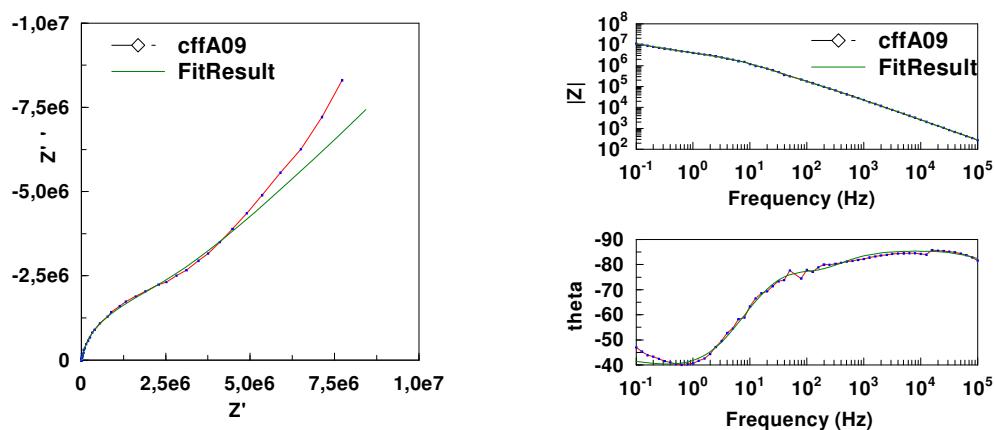


Figura 53 - Resultados do “fitting” para o gráfico de Nyquist e Bode para a chapa fina a frio com o sistema A após 36 dias de imersão.

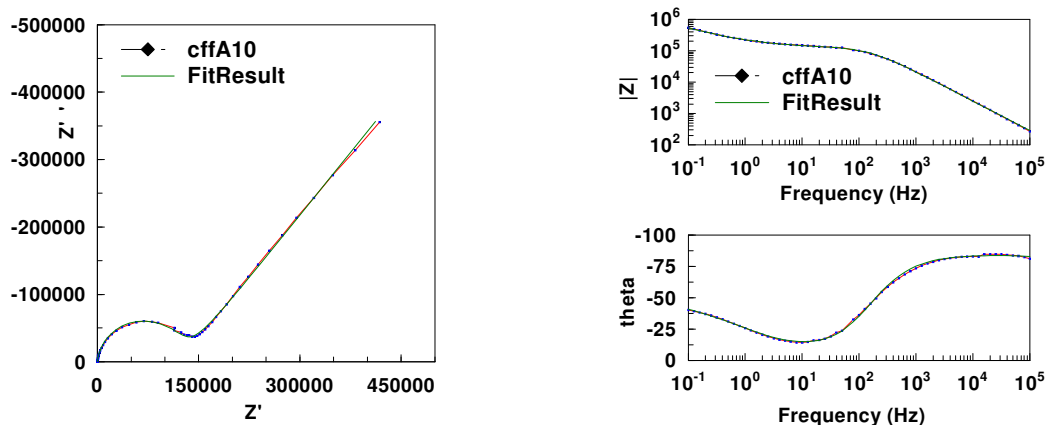


Figura 54 - Resultados do “fitting” do gráfico de Nyquist e Bode para a chapa fina a frio com o sistema A após 36 dias de imersão.

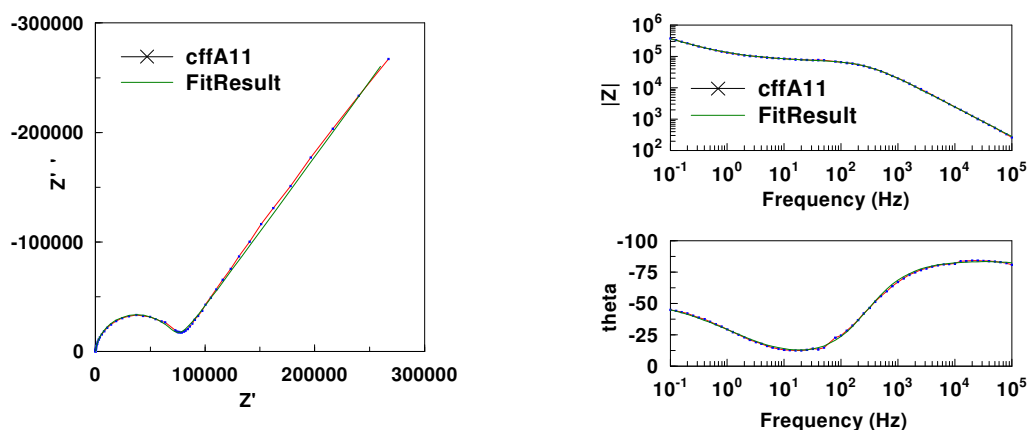


Figura 55 - Resultados do “fitting” para o gráfico de Nyquist e Bode para a chapa fina a frio com o sistema A após 47 dias de imersão.

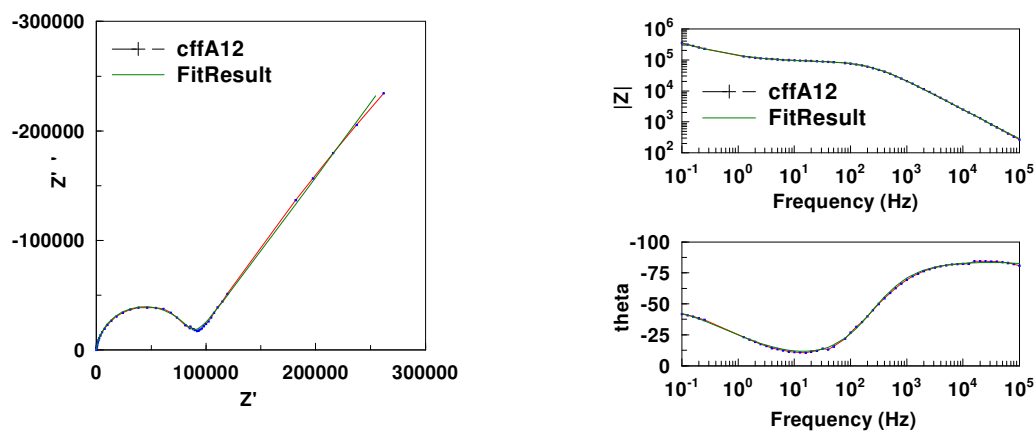


Figura 56 - Resultados do “fitting” para o gráfico de Nyquist e Bode para a chapa fina a frio com o sistema A após 50 dias de imersão.

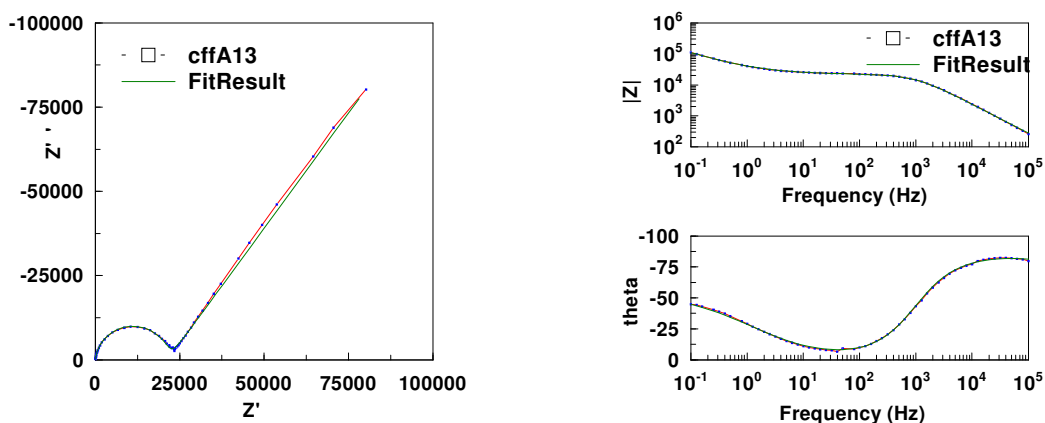


Figura 57 - Resultados do “fitting” do gráfico de Nyquist e Bode para a chapa fina a frio com o sistema A após 54 dias de imersão.

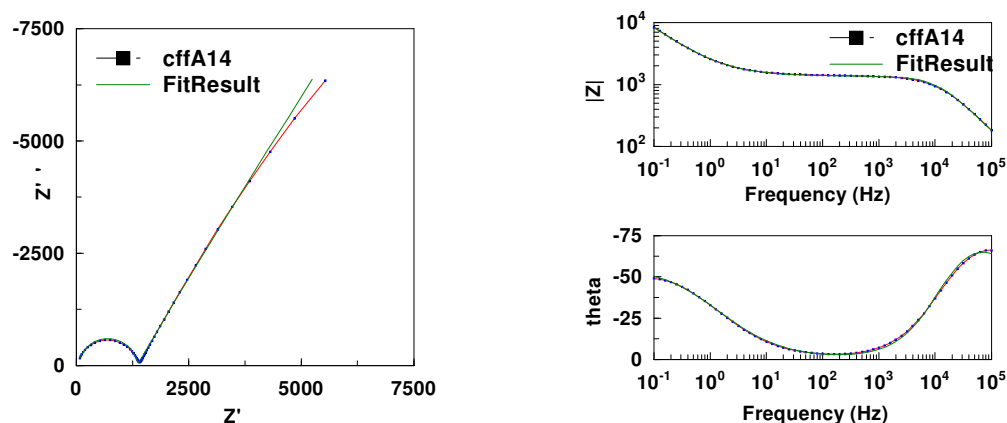


Figura 58 - Resultados do “fitting” do gráfico de Nyquist e Bode para a chapa fina a frio com o sistema A após 79 dias de imersão.

Analisando-se primeiramente o gráfico de Bode observa-se que nos primeiros 15 dias praticamente não ocorreu nenhuma mudança sendo que o valor de $|Z|$ encontra-se acima de 10^8 indicando que o revestimento está intacto, protegendo o substrato ^(2,10). A partir daí, este valor começa a decair muito lentamente até 28 dias de imersão, onde ocorre a primeira grande queda. O valor de $|Z|$ chega a 10^7 nesta medida e permanece próximo a este valor nas medidas de 31 e 36 dias. Após 43 dias ocorre novamente um salto, indo este valor para abaixo de 10^6 . O valor continua decaindo gradativamente até 54 dias sendo que ocorre um salto novamente em 79 dias indicando a completa deterioração do revestimento ($|Z| < 10^4$) ^(2,10).

Analizando o gráfico de Nyquist confirma-se este comportamento. Durante os primeiros 15 dias obtém-se praticamente uma linha reta um pouco inclinada em relação ao eixo Z'' , indicando que o eletrólito ainda não começou a penetrar no substrato⁽⁶⁾. A partir de 18 dias, esta linha começa a inclinar lentamente e diminuir de tamanho, indicando a penetração de água, oxigênio e íons no revestimento⁽⁷⁾. Ocorre uma grande variação na medida lá pelo dia 28, provavelmente indicando que estes elementos já atingiram o substrato. Pelo dia 43 o gráfico muda totalmente com o início do aparecimento do semi-círculo terminando numa linha inclinada a aproximadamente 45° . Nesta medida já está ocorrendo o processo de corrosão. Daí para frente todas as medidas apresentam este comportamento só variando a escala onde aparecem.

A medida de Z onde este semi-círculo fecha-se é um valor importante pois está correlacionado com os valores de R_c e R_t . Geralmente no gráfico de Nyquist aparece um semi-círculo no início, a altas frequências, que está relacionado com a resistência R_c . Após longas exposições pode ocorrer o aparecimento de mais de um círculo relacionado com R_t ^(49,89).

Nas medidas encontradas observa-se o aparecimento de somente um semi-círculo até o final do teste. Dependendo da relação entre os valores da resistência um círculo pode ser muito pequeno ou muito grande comparado com o segundo e talvez não seja possível uma boa distinção.

Não é este o caso observado aqui uma vez que os valores encontrados de resistência não diferem muito entre si (Tabela 22). Talvez o círculo obtido seja uma sobreposição desses valores.

Abaixo estão os valores encontrados para este semi-círculo:

Tabela 22 – Medidas obtidas para o semi-círculo da chapa CFF-A.

medida	Tempo (dias)	Z'
10	43	150.000
11	47	80.000
12	50	80.000
13	54	20.000
14	79	1.300

Com os valores obtidos através do “fitting” do circuito apresentado na Figura 44, montou-se a Tabela 23 abaixo:

Tabela 23 – Resultados encontrados na correlação dos gráficos obtidos para a chapa CFF com o sistema A com o circuito apresentado na Fig. 44.

medida	dias	Rs*	n	Cc*	Rc*	Rt*	n	Cd*	n	W*
1	1	36,0	0,97	5,75E-09	6,08E+10	3,27E+10	0,6	4,00E-10	0,5	2,00E-10
2	8	12,7	0,97	6,79E-09	6,08E+10	3,27E+10	0,6	4,00E-10	0,5	2,00E-10
3	11	348,0	0,97	7,23E-09	6,08E+10	3,27E+10	0,6	4,00E-10	0,5	2,00E-10
4	15	300,0	0,97	7,89E-09	6,08E+10	3,27E+10	0,6	4,00E-10	0,5	2,00E-10
5	18	14,7	0,96	9,50E-09	6,08E+10	3,27E+10	0,6	4,00E-10	0,5	2,00E-10
6	22	16,0	0,96	9,38E-09	1,48E+08	1,61E+08	0,6	1,68E-08	0,5	1,15E-08
7	28	17,0	0,96	9,39E-09	7,00E+06	1,30E+06	0,6	1,88E-09	0,5	1,09E-07
8	31	20,4	0,96	9,22E-09	5,62E+05	1,79E+06	0,6	2,12E-09	0,5	7,28E-08
9	36	18,4	0,96	1,01E-08	4,96E+05	1,72E+06	0,6	2,95E-09	0,5	1,22E-07
10	43	9,1	0,94	1,22E-08	1,26E+05	1,59E+05	0,6	2,22E-06	0,5	5,50E-07
11	47	9,3	0,94	1,26E-08	7,17E+04	6,73E+04	0,6	4,10E-06	0,5	6,40E-09
12	50	8,9	0,94	1,24E-08	8,52E+04	6,73E+03	0,6	4,57E-06	0,5	1,55E-07
13	54	12,2	0,94	1,28E-08	2,17E+04	6,73E+02	0,6	1,37E-05	0,5	1,28E-07
14	79	42,3	0,94	2,08E-08	1,32E+03	3,90E+02	0,7	1,40E-04	0,5	4,11E-05

* Valores de Resistência em ohms.cm² e Capacitância em F/cm².

Para uma melhor visualização e análise dos dados plotou-se os gráficos abaixo.

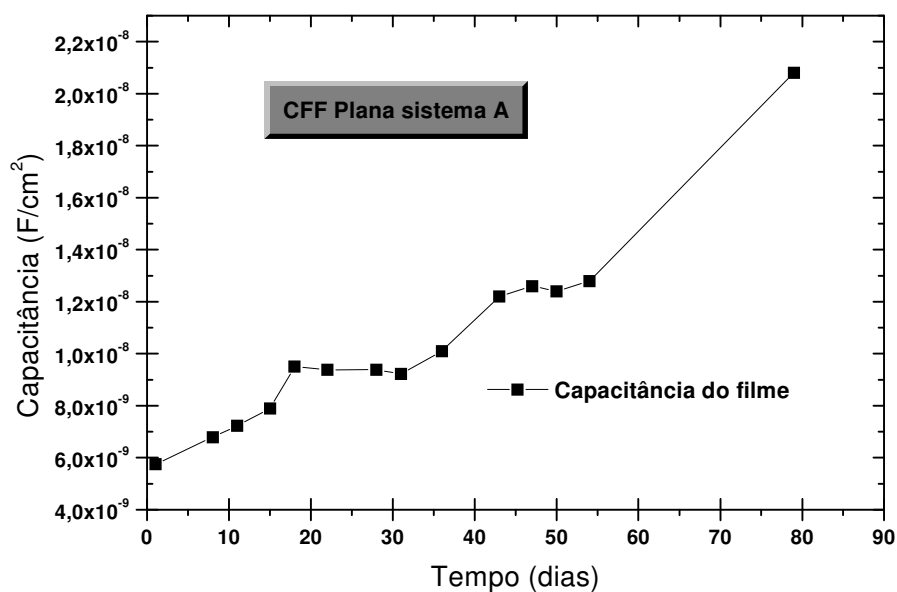


Figura 59 – Gráfico da variação da Capacitância do revestimento com relação ao tempo para o sistema A aplicado em chapa fina a frio.

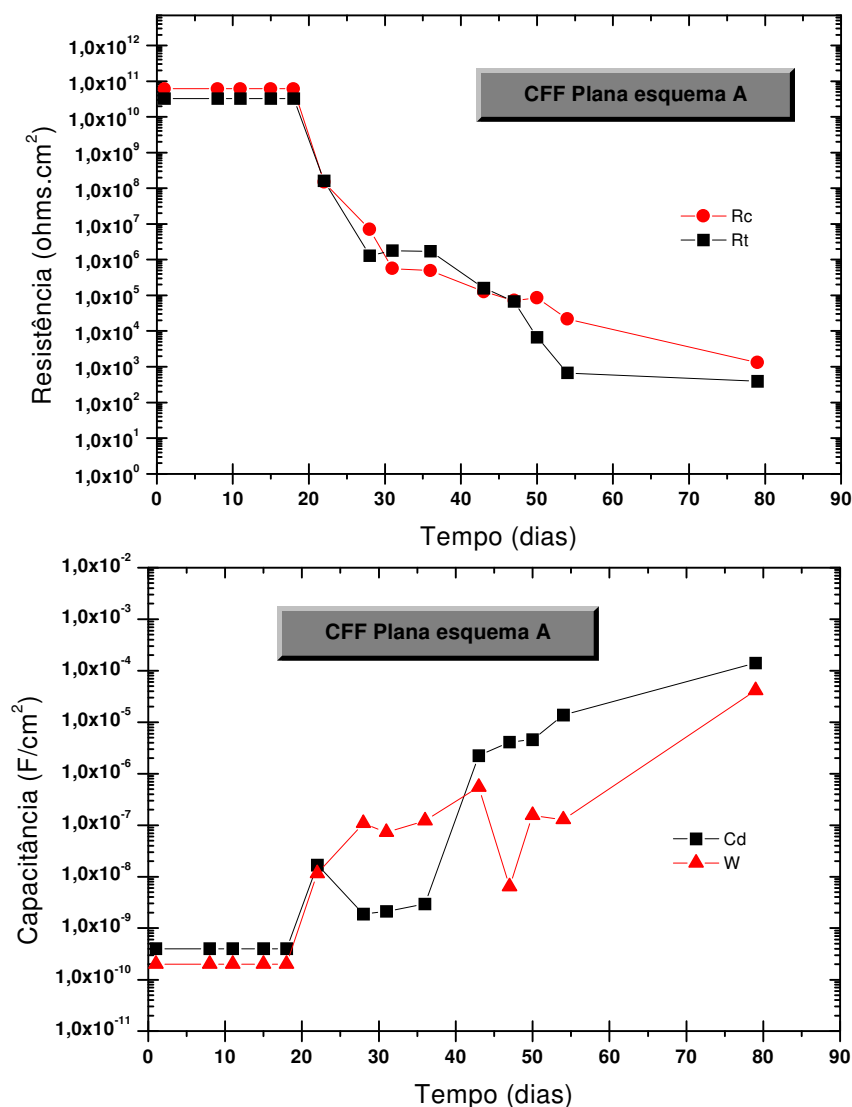


Figura 60 – Gráficos dos componentes do circuito para a chapa CFF-A padrão.

Analisando-se a Fig. 59, observa-se um aumento do valor da Capacitância com o tempo de imersão. Como já dito anteriormente este valor está diretamente relacionado com a quantidade de água absorvida pelo revestimento. Também observa-se pela Tabela 23, que o valor de n utilizado para a correlação com o circuito é bem próximo de 1 ($n=0,97$), indicando que o revestimento possui um comportamento dielétrico próximo do ideal.

No início há um aumento progressivo do valor da Capacitância indicando a penetração constante do eletrólito. Após 18 dias, supõem-se que o revestimento está saturado. Entre a medida 9 e 10 ocorre um inchaço do revestimento devido a

deterioração e nova penetração de água. Após a medida 13 ocorre um salto na Capacitância indicando a completa deterioração do revestimento. Este comportamento está de acordo com o estudado por alguns autores ⁽⁸⁾.

Na Fig. 60 estão plotados os valores de R_c e R_t . Observa-se que no início estes valores não interferem no circuito, ou seja, estes parâmetros ainda não estão presentes no circuito indicando que não ocorreu a penetração do eletrólito. Após 22 dias de imersão observa-se uma queda deste valor. Mesmo com esta queda, a medida continua com valor acima de 10^8 ohms.cm^2 . Este valor só vai cair abaixo do limite de 10^6 ohms.cm^2 após a medida 31 dias. A partir daí o revestimento já não protege mais o substrato. O valor de R_t também começa a decair a partir de 22 dias indicando que já havia um processo corrosivo nesta data. Percebe-se que os valores de R_c e R_t são bem próximos e seu comportamento bem parecido.

A análise de C_d (Fig.60) é importante para verificar a área exposta ao eletrólito (área despendida) ⁽¹⁰⁾.

Como pode ser visto, valor de C_d (Capacitância da Dupla Camada) começa a interferir no circuito a partir do dia 22 . Isto significa que nesta medida o eletrólito já está em contato com o substrato ⁽⁶⁾.

Este valor da Capacitância aumenta continuamente com o tempo apesar de sofrer uma queda por volta de 47 dias. Esta queda pode ser devida ao fato de que nesta medida já havia iniciado o processo de corrosão e provavelmente algum produto desta corrosão esteja alterando o valor de C_d ^(10,90).

Encerrou-se o teste ao final de 79 dias . Já observava-se alguns pontos de corrosão no sistema.

5.1.2 Chapas Fina a Frio A Envelhecida

Para a chapa fina a frio envelhecida 500 horas na câmara de UV os resultados obtidos nos gráficos de Impedância foram os seguintes:

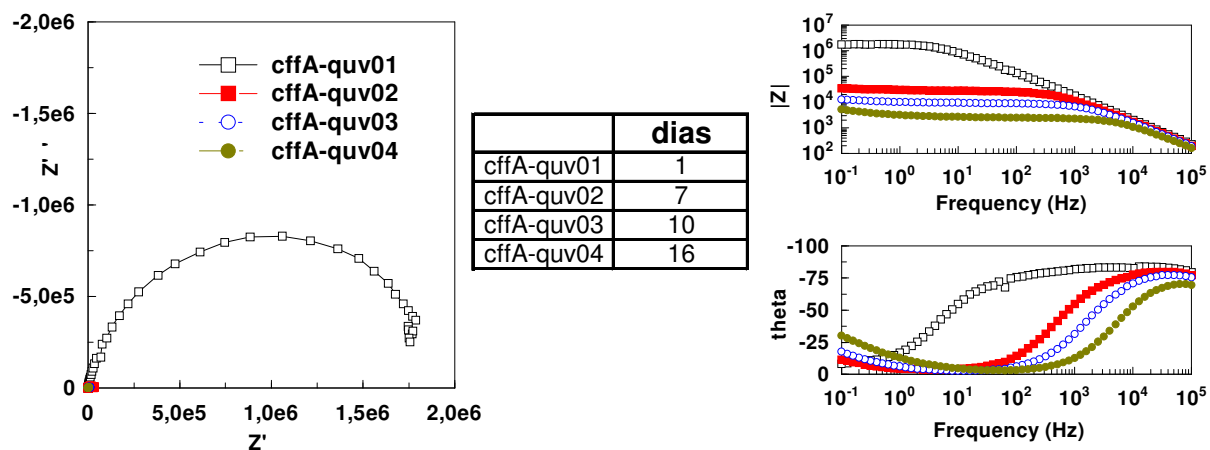


Figura 61 – Gráfico de Nyquist e de Bode para o sistema A aplicado em chapa fina a frio e envelhecido em câmara de Q-UV por 500 horas.

Ampliando-se a região inferior do gráfico de Nyquist para uma melhor visualização:

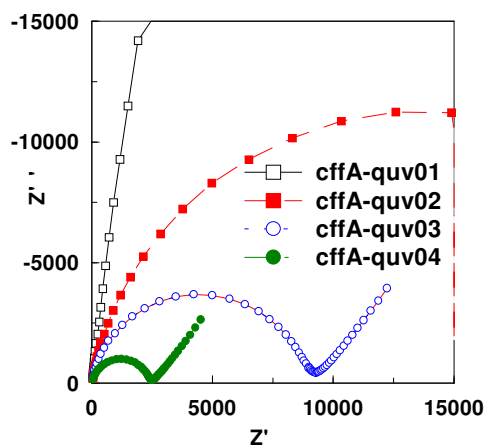


Figura 62 – Região inferior do gráfico de Nyquist para o sistema A aplicado em chapa fina a frio e envelhecido em câmara de Q-UV .

Fazendo-se o “fitting” com o circuito da Fig.44, obteve-se os seguintes resultados:

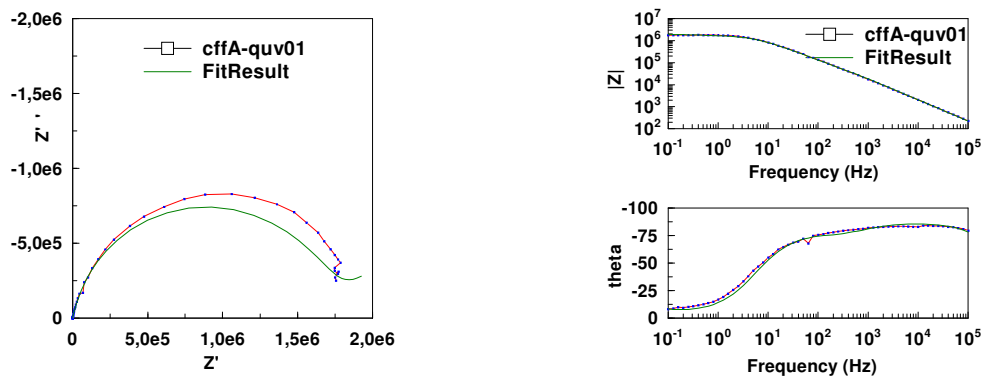


Figura 63 – Resultado do “fitting” para o gráfico de Nyquist e Bode para o sistema A aplicado na chapa fina a frio, envelhecida em câmara de Q-UV após 1 dia de imersão.

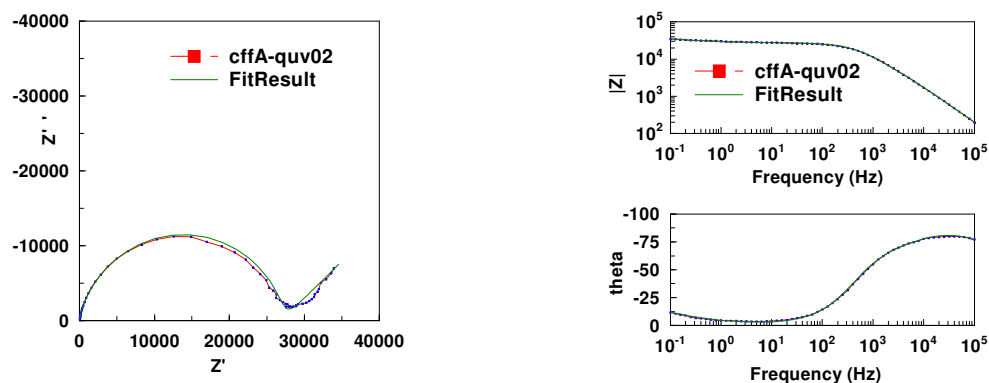


Figura 64 – Resultado do “fitting” para o gráfico de Nyquist e Bode para o sistema A aplicado na chapa fina a frio, envelhecida em câmara de Q-UV após 7 dias de imersão.

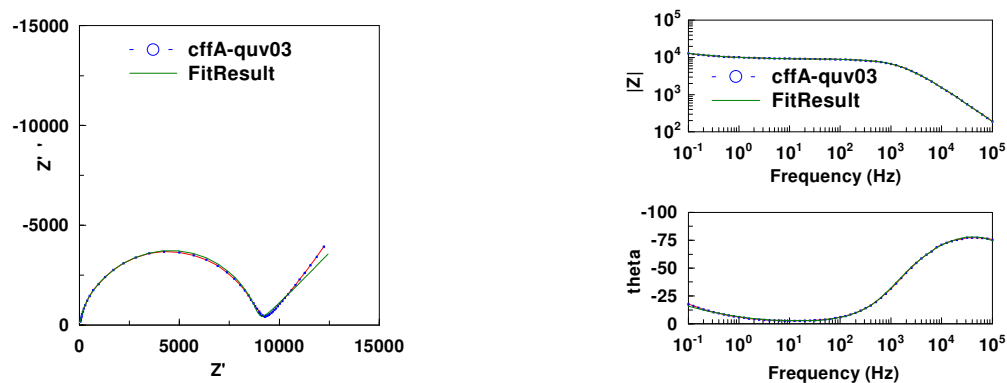


Figura 65 – Resultado do “fitting” para o gráfico de Nyquist e Bode para o sistema A aplicado na chapa fina a frio, envelhecida em câmara de Q-UV após 10 dias de imersão.

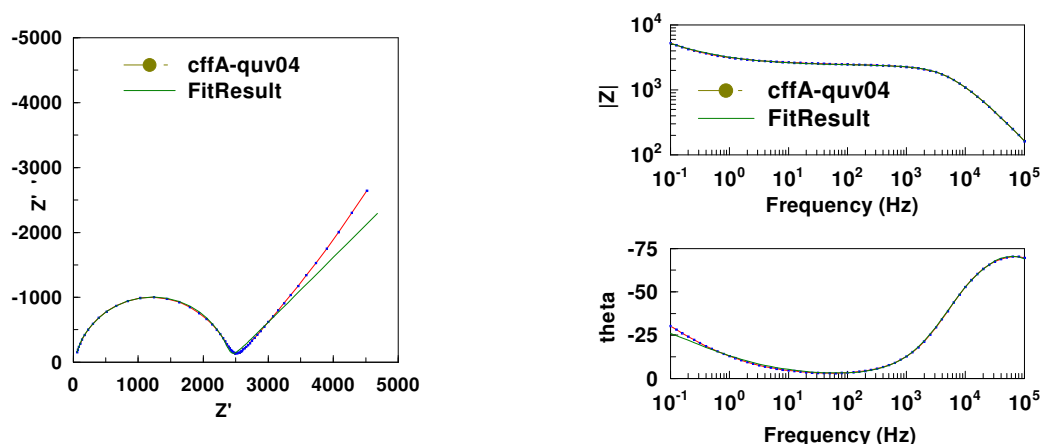


Figura 66 – Resultado do “fitting” para o gráfico de Nyquist e Bode para o sistema A aplicado na chapa fina a frio, envelhecida em câmara de Q-UV após 16 dias de imersão.

Analisando o gráfico de Bode para as chapas envelhecidas observa-se que já na primeira medida (1 dia) o valor de $|Z|$ está por volta de 10^6 indicando que o revestimento não está protegendo adequadamente o substrato. Na próxima medida ocorreu um decaimento grande no valor (7 dias) para $|Z|$ próximo de 10^4 indicando a completa deterioração do revestimento.

No gráfico de Nyquist observa-se também já na primeira medida a inclinação da reta indicativa da penetração do eletrólito, sendo que nas seguintes ocorre o semi-círculo e a linha inclinada a 45° .

Analisando-se a medida do semi-círculo encontrou-se os valores da tabela abaixo:

Tabela 24 – Valores aproximados para o semi-círculo para a chapa envelhecida CFF-A

medida	Tempo (dias)	Z'
1	1	1,75E6
2	7	28.000
3	10	9.000
4	16	2.500

Parou-se o teste ao final de 16 dias pois as chapas estavam completamente oxidadas.

Comparando-se os resultados encontrados com a chapa normal sem envelhecimento, nota-se que o envelhecimento das chapas alterou completamente a

propriedade protetiva do revestimento sendo que este sistema envelhecido não serviria para proteger o substrato. Enquanto que na chapa normal demorou 18 dias para que o eletrólito começasse a penetrar na chapa, nesta envelhecida, no primeiro dia já observou-se que o eletrólito atingiu o substrato.

Observa-se também claramente esta diferença na análise do valor de Z' . Enquanto que na chapa normal levou 54 dias para o valor cair em torno de 20.000, para a chapa envelhecida já se observa o valor de 28.000 em 7 dias.

A tabela com os parâmetros obtidos e o gráficos respectivos estão apresentados abaixo:

Tabela 25 – Parâmetros obtidos para CFF-A envelhecida.

medida	dias	Rs*	n	Cc*	Rc*	Rt*	n	Cd*	n	W*
1	1	35,31	0,97	1,08E-08	1,30E+05	1,60E+06	0,8	1,67E-08	0,5	3,99E-06
2	7	34,46	0,97	1,21E-08	9,85E+03	1,72E+04	0,8	4,88E-08	0,5	1,19E-04
3	10	35,01	0,97	1,28E-08	4,93E+03	3,94E+03	0,8	1,06E-07	0,5	2,50E-04
4	16	34,19	0,97	1,47E-08	1,22E+03	1,15E+03	0,7	2,93E-07	0,5	3,90E-04

* Valores de Resistência em ohms.cm² e Capacitância em F/cm².

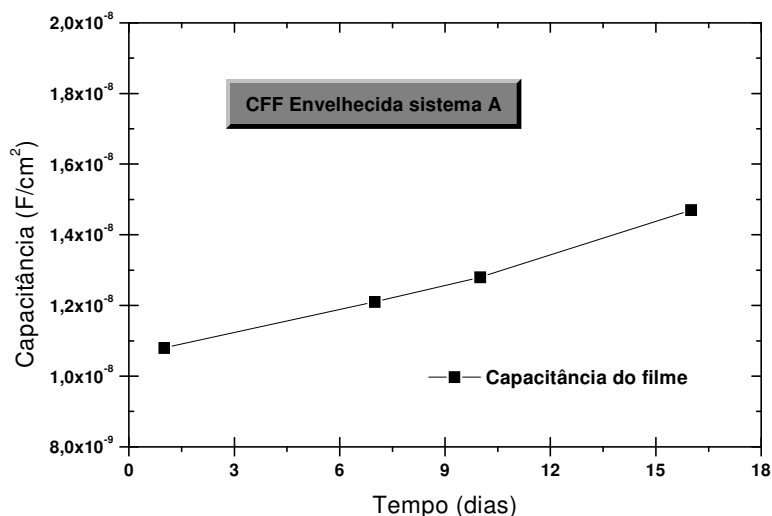


Figura 67 – Gráfico da Capacitância obtido para a chapa fina a frio com o sistema A envelhecida 500 horas em câmara de Q-UV.

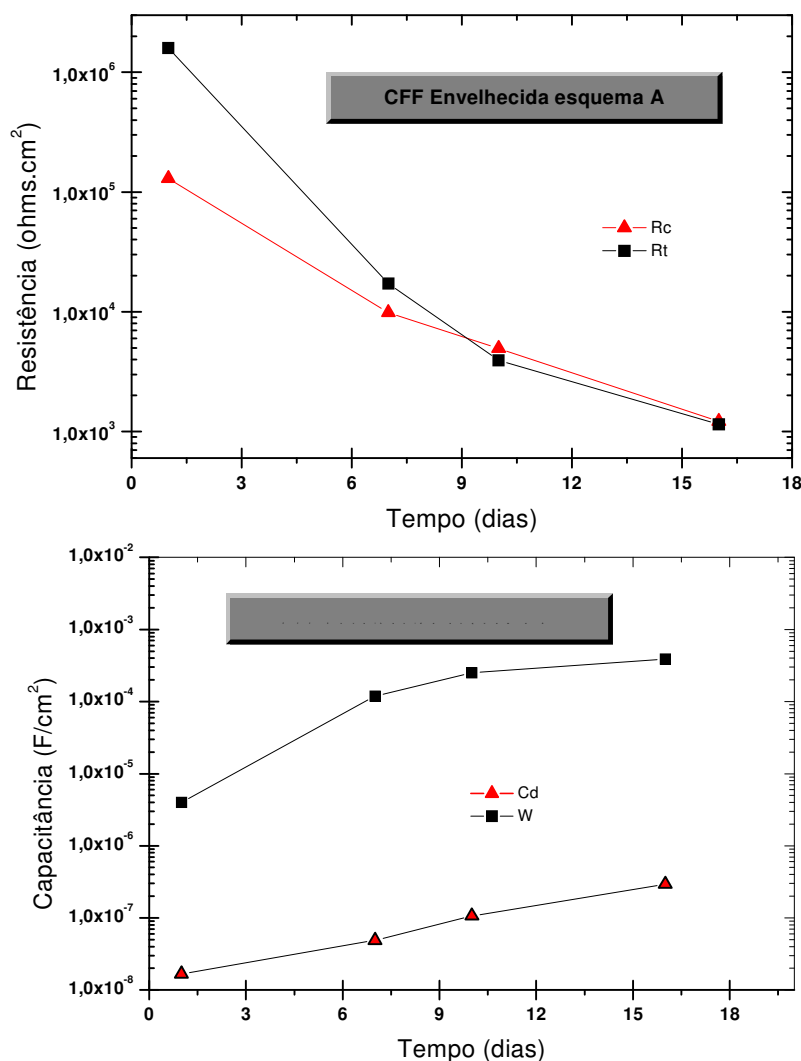


Figura 68 – Resultados dos parâmetros obtidos para a chapa CFF-A envelhecida.

Analisando-se a Capacitância observa-se seu aumento contínuo com o tempo sendo seu valor inicial equivalente a 45 dias de imersão da chapa sem envelhecimento o que condiz com o fato de que o envelhecimento aumenta a rugosidade da superfície e a absorção de água.

Analisando-se o gráfico das Resistências observa-se que já na primeira medida o valor está abaixo do limite de 10^6 . Nesta amostra o valor de Rc decai antes do valor de Rt.

O valor de Cd aumenta progressivamente com o tempo. Pela diferença de valor com relação a chapa padrão pode-se concluir que já se iniciou o desprendimento na primeira medida talvez ocasionado pela alta absorção de água.

5.1.3 Chapa Fina a Frio A com dobra T-Bend

Para a amostra que foi feito o teste de flexibilidade (dobra 3T) os resultados de Impedância foram os seguintes :

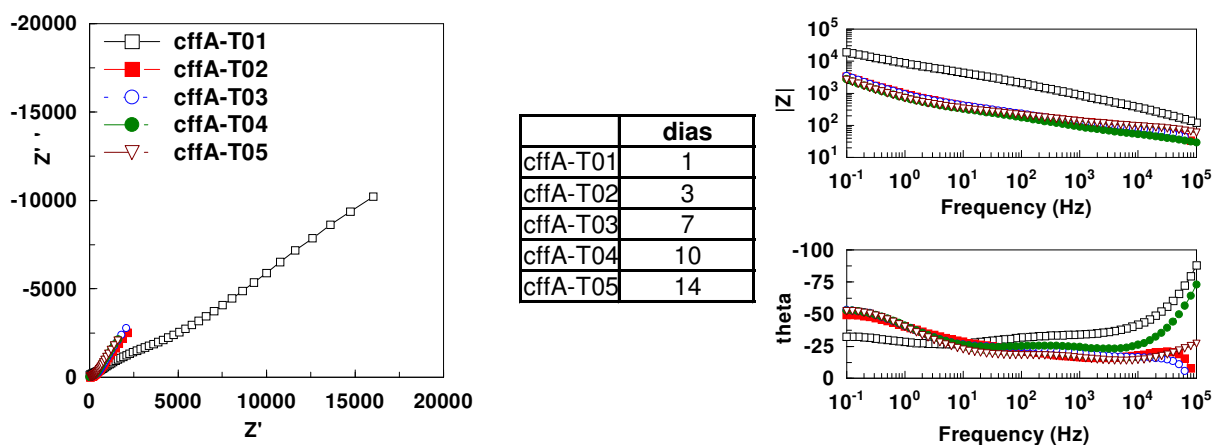


Figura 69 – Gráficos de Nyquist e Bode para a amostra CFF-A dobrada em 3T .

Ampliando-se a região inferior do gráfico de Nyquist para uma melhor visualização:

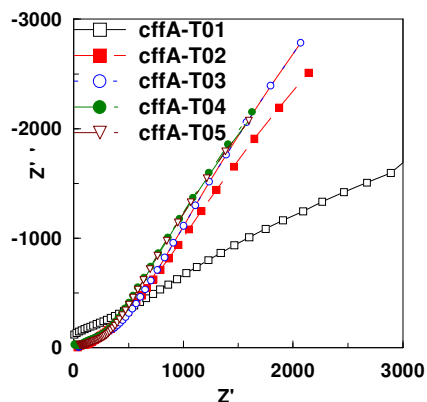


Figura 70 – Região inferior do gráfico de Nyquist ampliado para a amostra CFF-A dobrada em 3T

Como os valores obtidos para as resistências foram muito baixos optou-se por subtrair do sistema a R_s (Resistência do Eletrólito) porque talvez este parâmetro influencie no sistema.

Como pode ser visto os gráficos diferiram bastante dos encontrados nas já citadas referências e nas outras amostras do mesmo sistema ^(2, 10,93)

Aplicando o “fitting” com o circuito da Fig. 44, obteve-se:

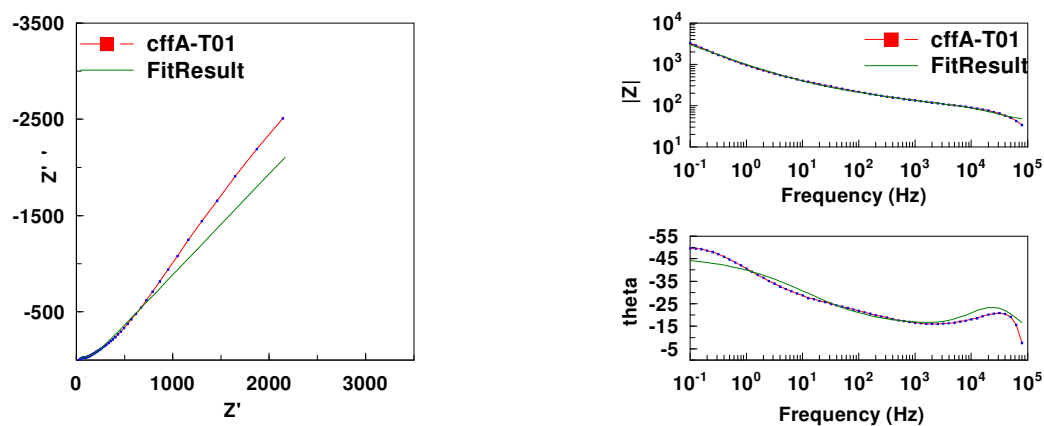


Figura 71 – Resultados do “fitting” para o gráfico de Nyquist e Bode para CFF -A com dobra 3T após um dia de imersão.

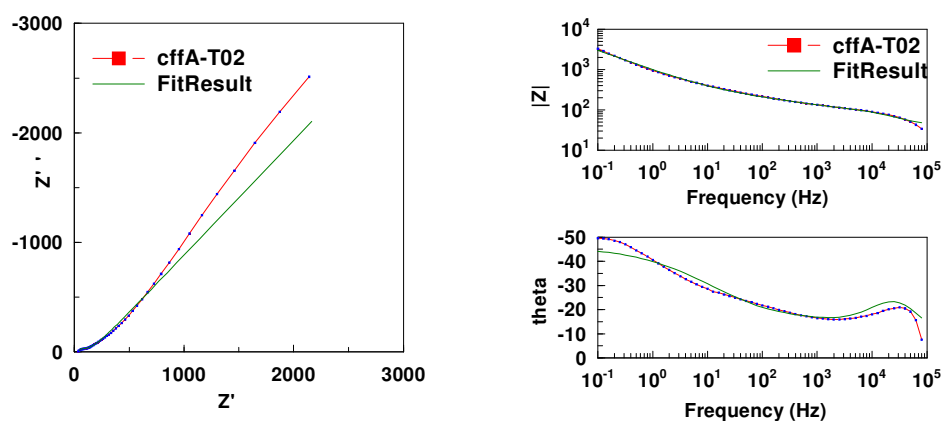


Figura 72 – Resultados do “fitting” para o gráfico de Nyquist e Bode para CFF-A com dobra 3T após 3 dias de imersão.

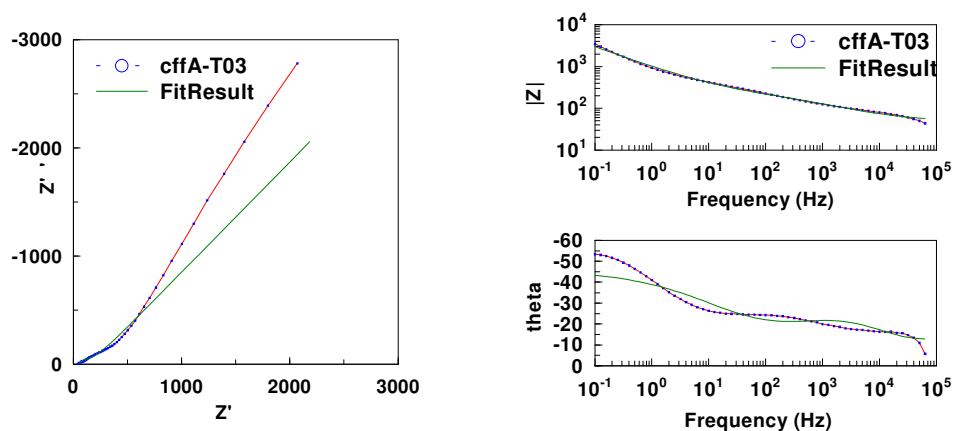


Figura 73 – Resultados do “fitting” para o gráfico de Nyquist e Bode para CFF -A com dobra 3T após sete dias de imersão.

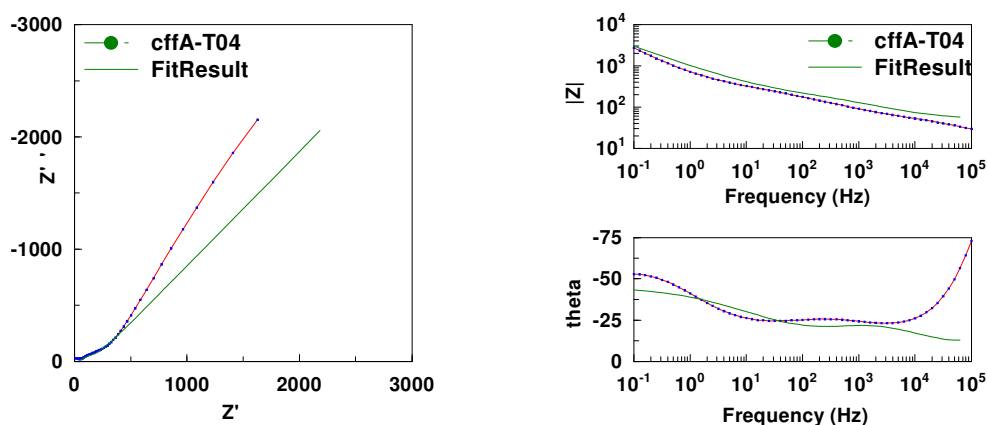
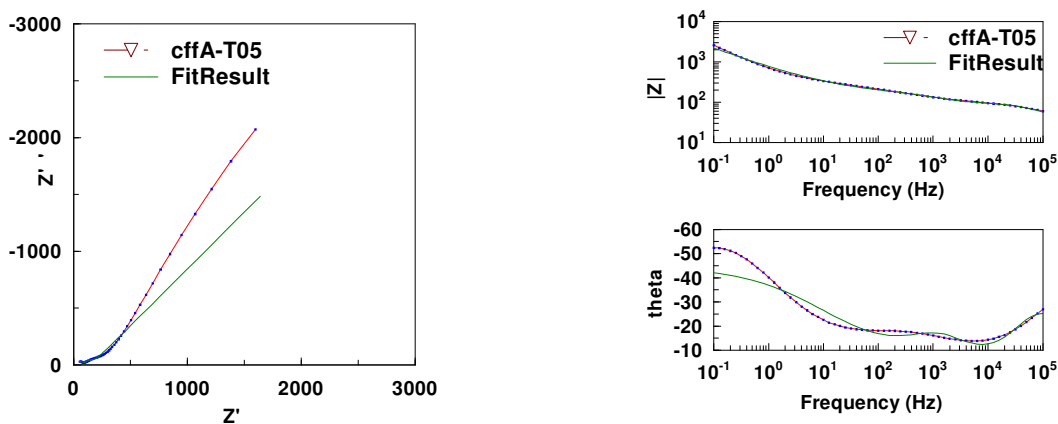


Figura 74 - Resultados do “fitting” para o gráfico de Nyquist e Bode para CFF -A com dobra 3T após dez dias de imersão.



.Figura 75 - Resultados do “fitting” para o gráfico de Nyquist e Bode para CFF -A com dobra 3T após quatorze dias de imersão.

Com os gráficos de Nyquist não foi possível obter nenhuma informação. Nos de Bode observa-se que o valor de $|Z|$ no início das medidas (1 dia de imersão) já indica que o revestimento não está protegendo o substrato ($|Z| < 10^4$).

Os parâmetros obtidos através do “fitting” para a chapa dobrada estão na Tabela e gráficos a seguir:

Tabela 26 – Valores encontrados no circuito para CFF-A com dobra T-Bend de 3 T.

Nº	Tempo	Rs*	n	Cc*	Rc*	Rt*	n	Cd*	n	W*
1	1	23,0	0,9	3,81E-08	3,10E+02	7,00E+03	0,5	1,66E-05	0,5	6,30E-05
2	3	21,0	0,9	4,04E-07	5,00E+01	1,00E+02	0,5	1,20E-04	0,5	3,10E-04
3	7	32,0	0,9	8,70E-06	2,50E+02	2,30E+02	0,8	1,76E-04	0,5	2,60E-04
4	10	39,0	0,9	1,65E-07	6,60E+01	8,30E+01	0,9	5,80E-06	0,5	5,70E-04
5	14	34,0	0,9	1,60E-07	6,50E+01	7,00E+01	0,9	4,87E-06	0,5	6,00E-04

* Valores de Resistência em ohms.cm² e Capacitância em F/cm².

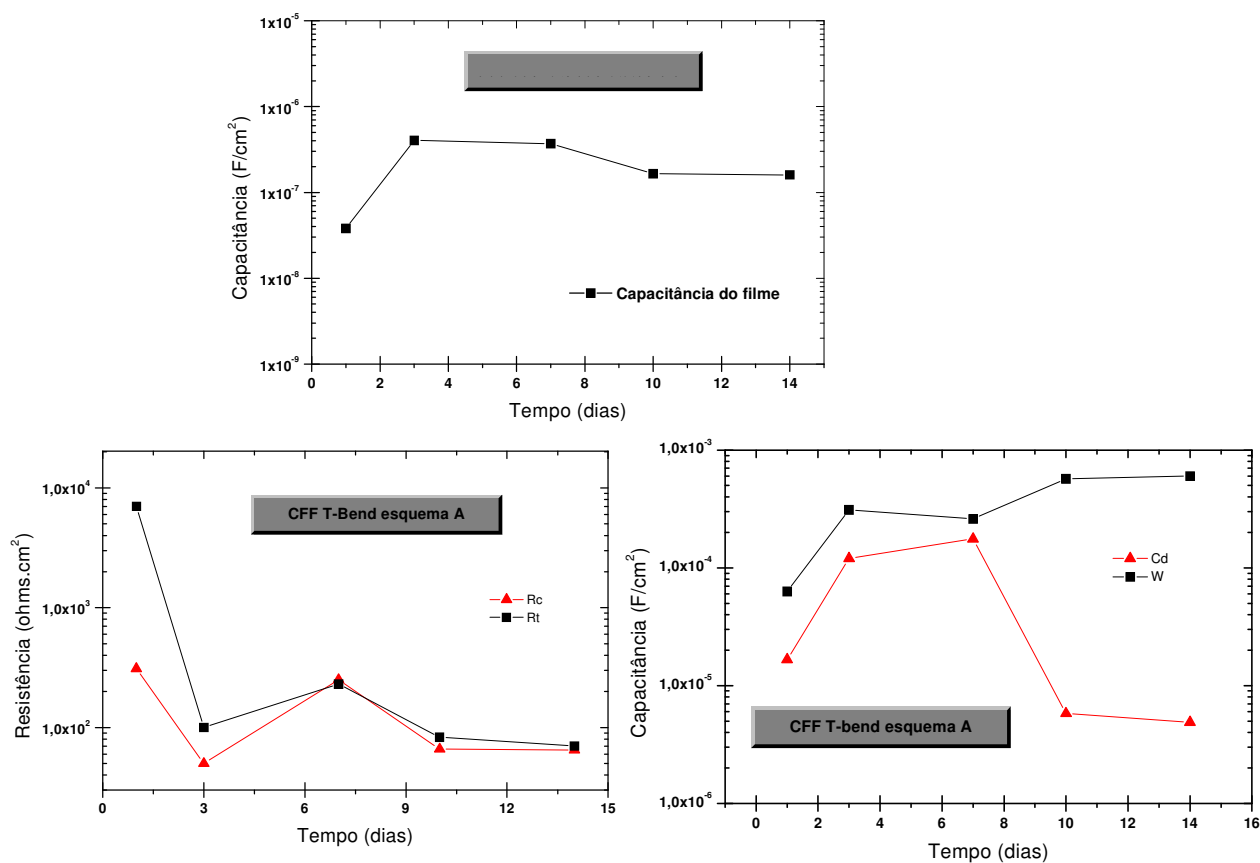


Figura 76– Gráficos dos parâmetros resultantes da chapa CFF-A com dobramento 3T.

Analisando-se o gráfico da Capacitância nota-se o alto valor já no início indicando uma grande absorção de água. Com o tempo este valor aumenta mais que o da chapa envelhecida indicando que provavelmente havia trincas no revestimento que facilitaram a entrada de água.

No gráfico das resistências não pode-se concluir muito a não ser que os valores estão bem baixos indicando a deterioração do revestimento.

O valor da Capacitância da Dupla Camada também indica um alto grau de área exposta ao eletrólito.

Abaixo seguem algumas fotos da chapa no final do teste (14 dias).

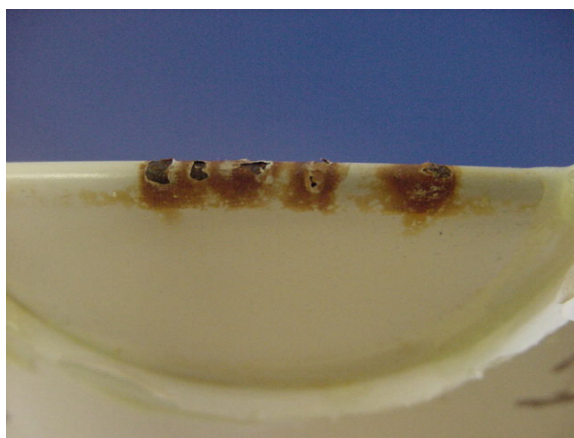


Figura 77 – Foto da chapa CFF- A com dobramento 3T ao final do teste de EIS.



Figura 78 – Foto da chapa CFF-A com dobramento 3T ao final do teste de EIS, lavada.

5.2 CHAPA FINA A FRIO B

A próxima análise foi feita também na chapa não revestida mas com o sistema B, para verificar a influência do sistema de pintura. Assim como nas chapas do sistema A, foram analisadas chapa padrão, chapa envelhecida e chapa com dobra T-Bend. Os resultados estão abaixo.

5.2.1 Chapa Fina a Frio B Padrão

Para a chapa fina a frio B foram encontrados os seguintes resultados:

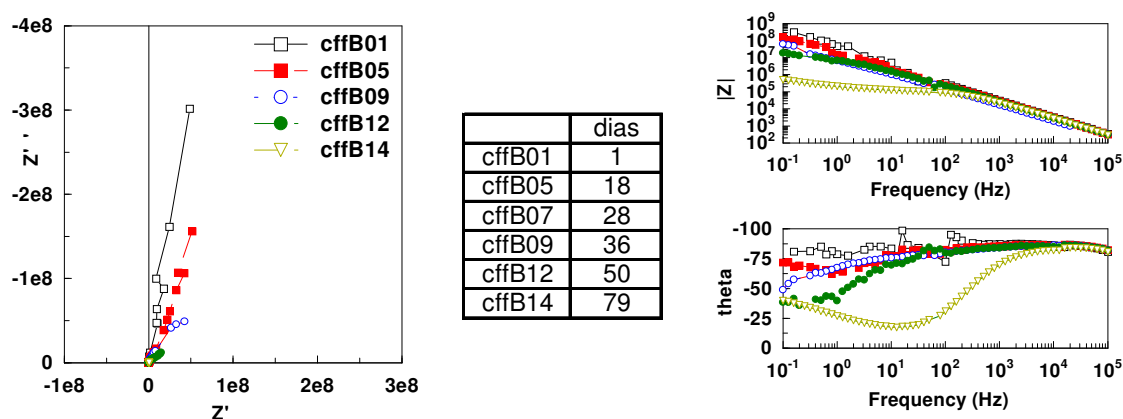


Figura 79 – Gráfico de Nyquist e Bode para a chapa Fina a Frio B padrão.

Ampliando a região inferior do gráfico de Nyquist para uma melhor visualização:

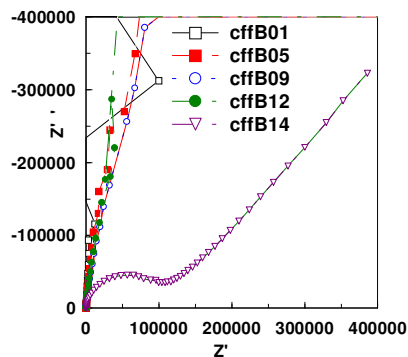


Figura 80 – Ampliação do gráfico de Nyquist para a chapa CFF-B padrão.

Utilizando-se o mesmo circuito anteriormente aplicado para o sistema A, encontraram-se os seguintes resultados para o “fitting”:

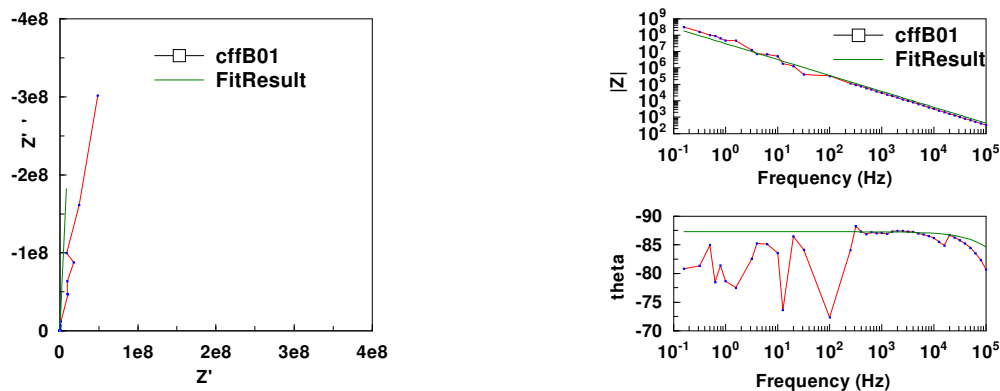


Figura 81 – Resultados do “fitting” do gráfico de Nyquist e Bode para a chapa CFF -B após 1 dia de imersão.

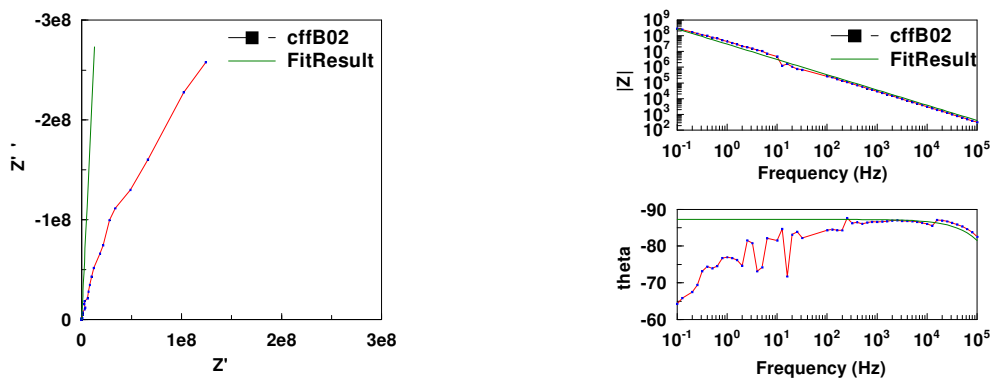


Figura 82 – Resultados do “fitting” do gráfico de Nyquist e Bode para a chapa CFF -B após 8 dias de imersão.

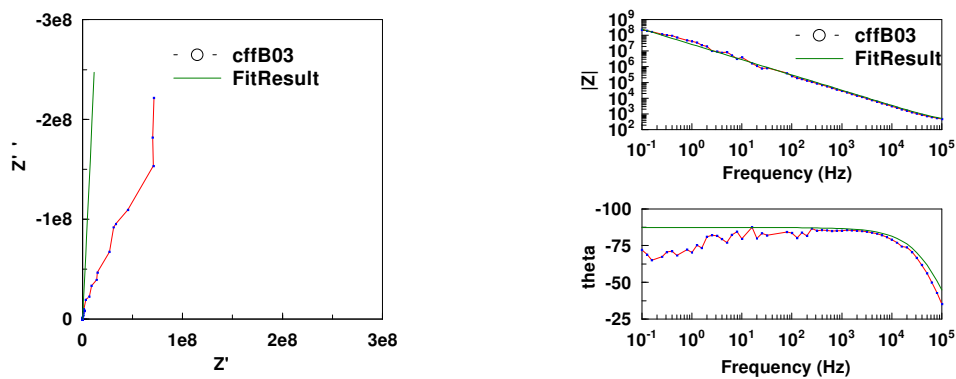


Figura 83 – Resultados do “fitting” para o gráfico de Nyquist e Bode para a chapa CFF -B após 11 dias de imersão.

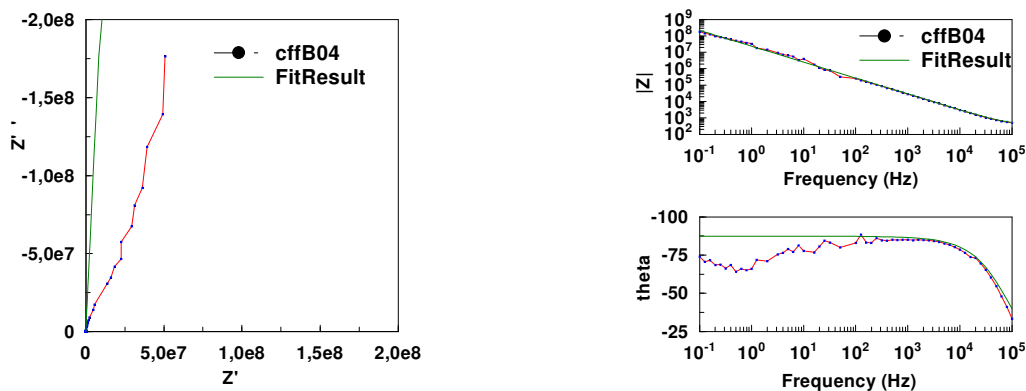


Figura 84 – Resultados do “fitting” para o gráfico de Nyquist e Bode para a chapa CF F-B após 15 dias de imersão.

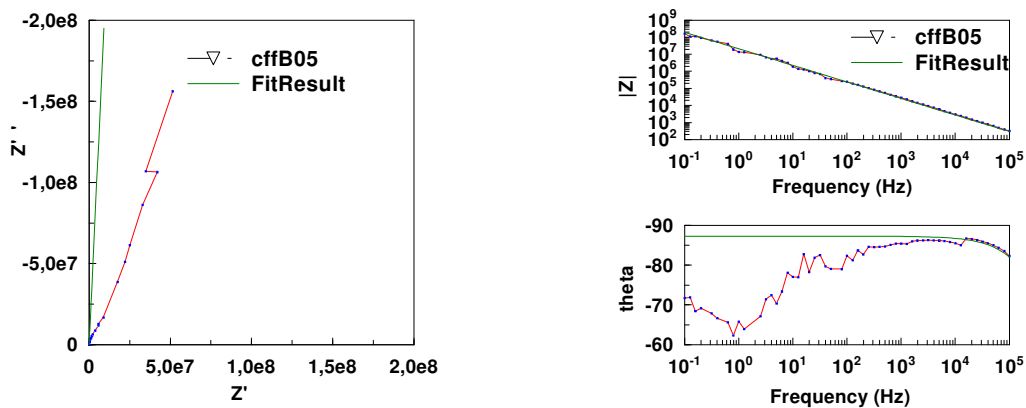


Figura 85 – Resultado do “fitting” para o gráfico de Nyquist e Bode, para a chapa CFF -B após 18 dias de imersão.

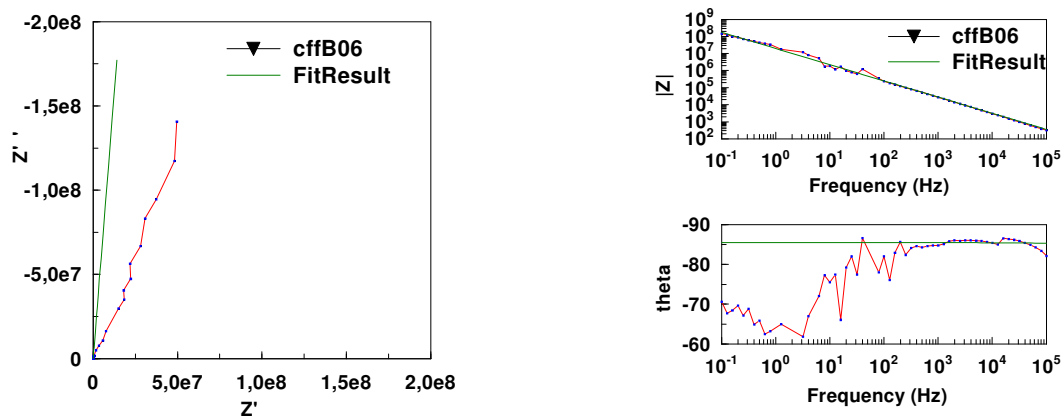


Figura 86- Resultado do “fitting” do gráfico de Nyquist e Bode para a chapa CFF-B após 22 dias de imersão.

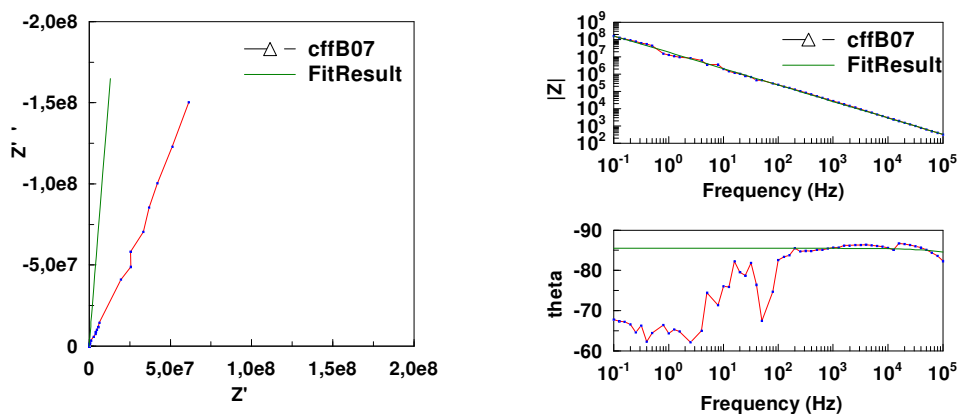


Figura 87 – Resultado do “fitting” do gráfico de Nyquist e Bode para a chapa CFF -B após 28 dias de imersão.

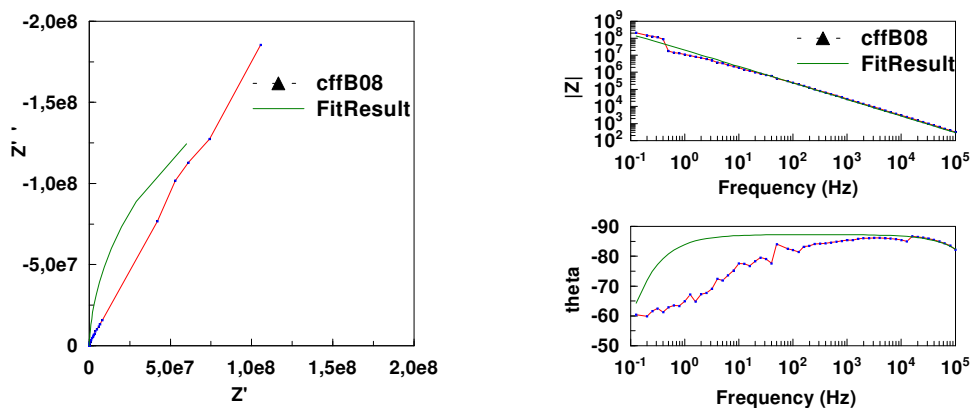


Figura 88 – Resultados do “fitting” para o gráfico de Nyquist e Bode para a chapa CFF-B após 31 dias de imersão.

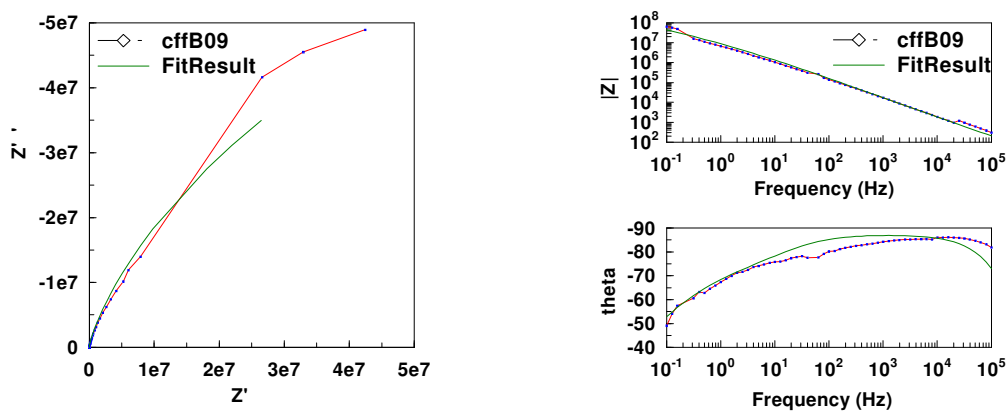


Figura 89 – Resultado do “fitting” do gráfico de Nyquist e Bode para a chapa CFF -B após 36 dias de imersão.

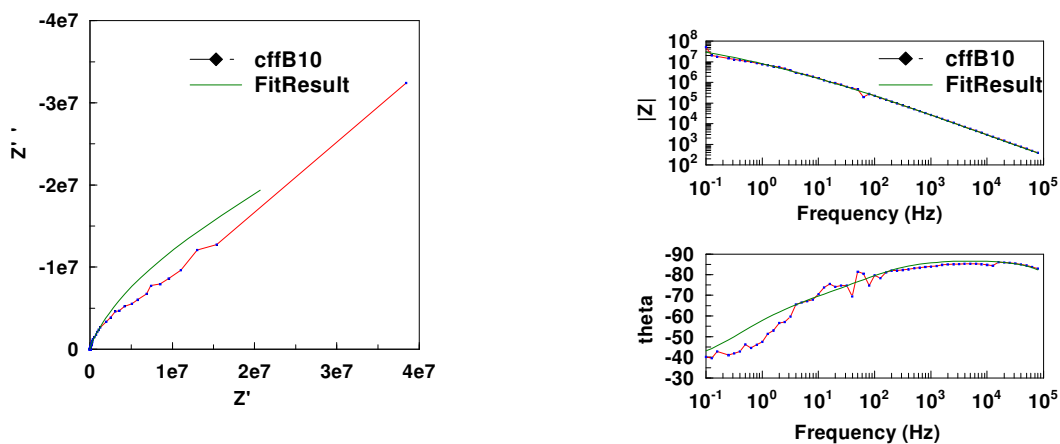


Figura 90 – Resultados do “fitting” do gráfico de Nyquist e Bode para a chapa CFF-B após 43 dias de imersão.

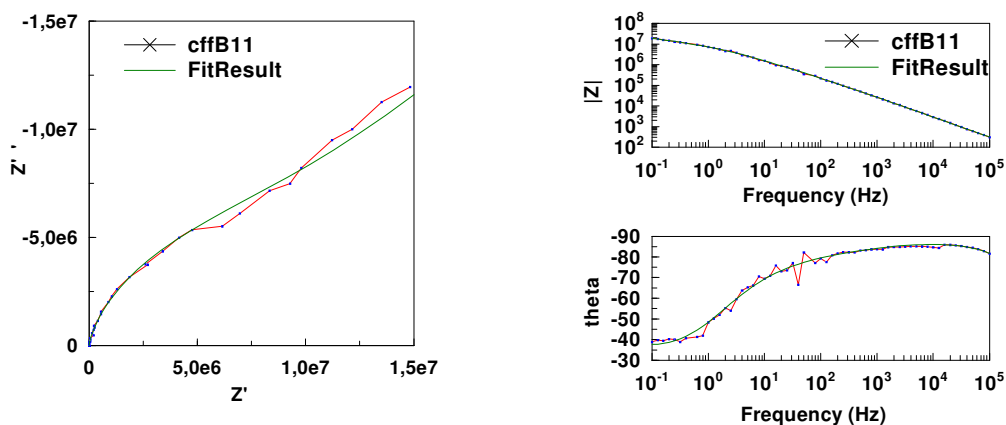


Figura 91 – Resultados do “fitting” do gráfico de Nyquist e Bode para a chapa CFF -B após 47 dias de imersão.

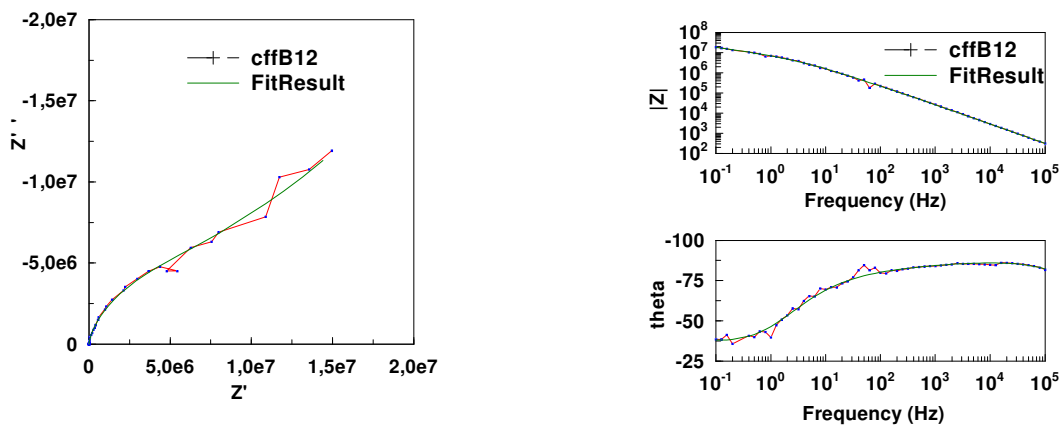


Figura 92 – Resultados do “fitting” para o gráfico de Nyquist e Bode para a chapa CFF -B após 50 dias de imersão.

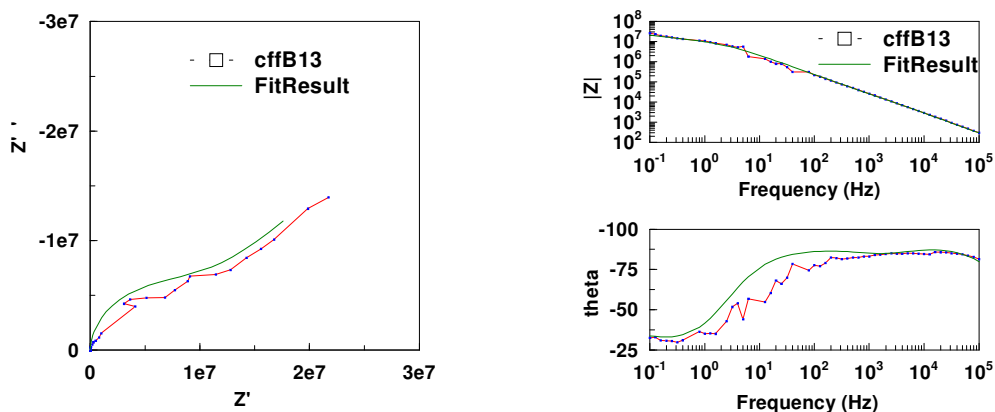


Figura 93 – Resultados do “fitting” do gráfico de Nyquist e Bode para a chapa CFF -B após 54 dias de imersão.

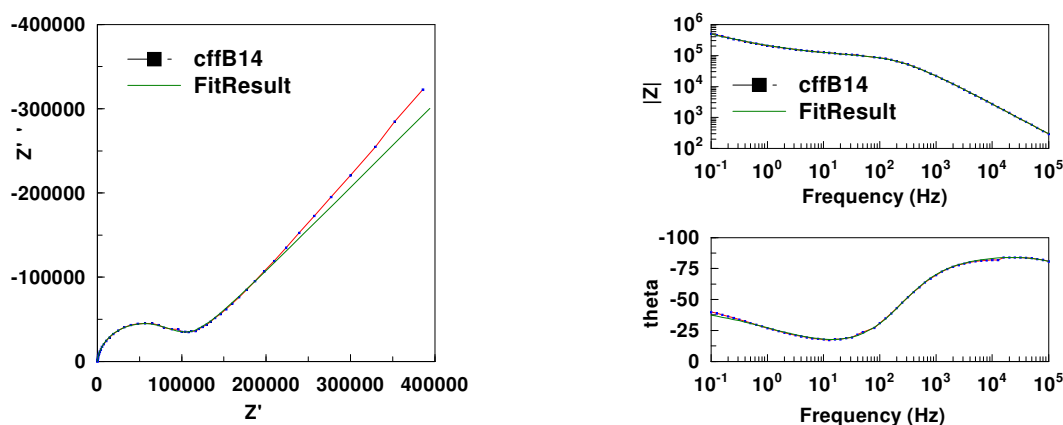


Figura 94 – Resultados do “fitting” para o gráfico de Nyquist e Bode para a chapa CFF -B após 79 dias de imersão.

Analisando o gráfico de Bode, também observa-se que no início o valor de $|Z|$ é alto, acima de 10^8 indicando que este revestimento também está protegendo o substrato. Este valor começa a cair lentamente após 36 dias sendo que somente após 79 dias é que ele vai ficar menor que 10^{-6} , indicando que já não está mais protegendo o substrato.

Esta mesma análise pode ser feita pelo gráfico da Nyquist onde no início eu tenho o comportamento capacitativo quase ideal ($n=0,97$). Esta linha começa a inclinar-se depois de 36 dias indicando o início da penetração do eletrólito. O processo de corrosão mesmo só está presente na última medida (79 dias), onde

aparece o semi-círculo com a linha inclinada a 45° típica do componente Warburg. Para o sistema A este tipo de gráfico apareceu com 36 dias de imersão.

Por esta análise preliminar já pode-se concluir que o revestimento B é mais eficaz na proteção ao substrato fina a frio que o revestimento A.

Os resultados obtidos para os parâmetros através do “fitting” estão na tabela e gráficos a seguir:

Tabela 27 – Resultados encontrados para os parâmetros do circuito na chapa CFF-B.

Nº	dias	Rs*	n	Cc*	Rc*	Rt*	n	Cd*	n	W*
1	1	20,7	0,97	5,60E-09	1,04E+10	1,08E+10	0,6	9,00E-10	0,5	3,00E-10
2	8	42,0	0,97	5,74E-09	1,04E+10	1,08E+10	0,6	9,00E-10	0,5	3,00E-10
3	11	355,0	0,97	6,39E-09	1,04E+10	1,08E+10	0,6	9,00E-10	0,5	3,00E-10
4	15	384,0	0,97	7,10E-09	1,04E+10	1,08E+10	0,6	9,00E-10	0,5	3,00E-10
5	18	27,3	0,97	8,03E-09	1,04E+10	1,08E+10	0,6	9,00E-10	0,5	3,00E-10
6	22	1,5	0,97	8,74E-09	1,04E+10	1,08E+10	0,6	9,00E-10	0,5	3,00E-10
7	28	5,0	0,97	9,40E-09	1,04E+10	1,08E+10	0,6	9,00E-10	0,5	3,00E-10
8	31	25,0	0,97	8,17E-09	1,88E+08	4,76E+08	0,6	9,00E-10	0,5	2,94E-08
9	36	50,9	0,97	1,20E-08	3,50E+06	1,60E+08	0,6	1,80E-08	0,5	5,80E-08
10	43	32,0	0,97	7,90E-09	8,60E+05	4,83E+07	0,6	2,64E-08	0,5	5,00E-08
11	47	29,9	0,97	7,70E-09	2,13E+05	1,33E+07	0,6	2,04E-08	0,5	7,55E-08
12	50	27,8	0,97	7,64E-09	1,60E+05	1,05E+07	0,6	1,70E-08	0,5	7,60E-08
13	54	50,0	0,97	5,50E-09	7,80E+04	8,97E+06	0,6	2,56E-09	0,5	8,31E-08
14	79	31,4	0,97	8,00E-09	2,73E+04	7,31E+04	0,6	5,90E-08	0,5	2,90E-06

* Valores de Resistência em ohms.cm² e Capacitância em F/cm².

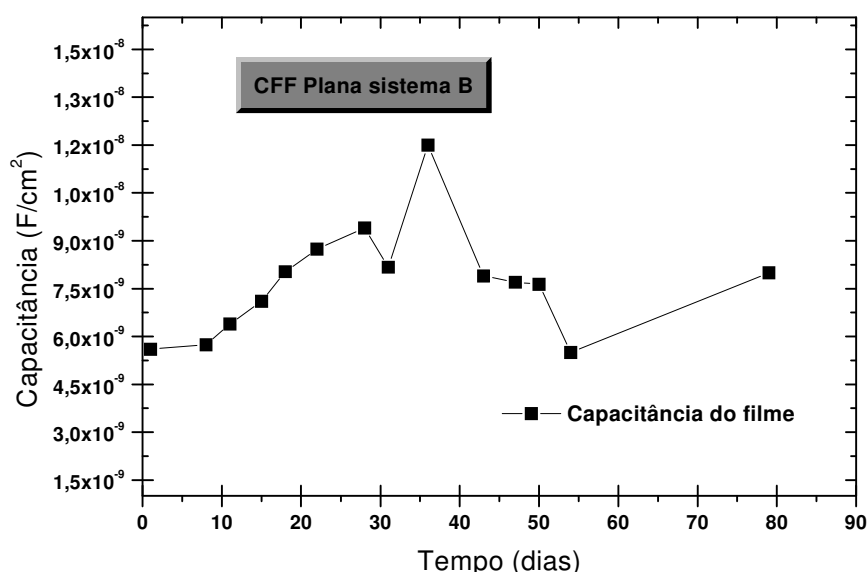


Figura 95 – Gráfico da Capacitância do filme para a chapa CFF-B padrão.

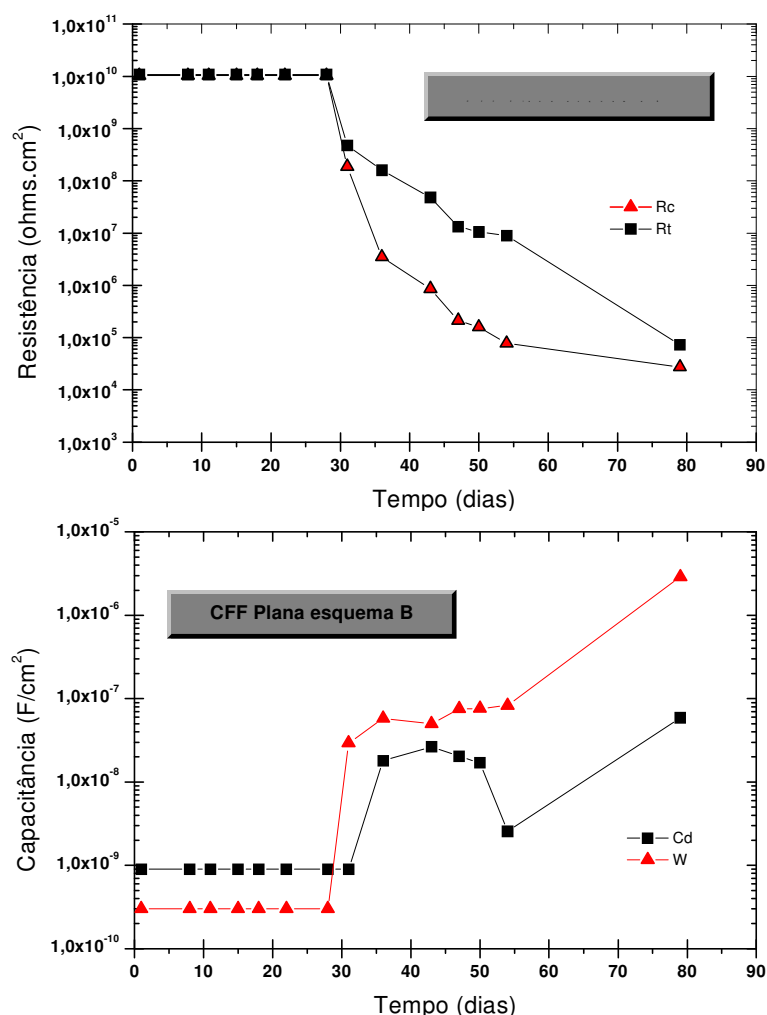


Figura 96 – Gráficos dos parâmetros obtidos para a chapa CFF-B padrão.

O valor da Capacitância sofre um aumento contínuo no início sendo que por volta de 36 dias ocorre um salto e o valor volta a se estabilizar em torno de 8×10^{-9} . Após 54 dias de imersão a medida sofre uma queda não muito normal neste tipo de teste e de difícil interpretação ⁽⁷⁾ e novamente volta a subir para o valor em que estava estável. Talvez estes pontos tenham sofrido alguma interferência na hora da medida. O importante para a análise é que a absorção de água foi pequena e não chegou nos valores encontrados para o sistema A.

Analisando-se o gráfico das resistências observa-se que a queda no valor começa a partir de 31 dias, sendo este valor ainda alto (Rc em torno de 10^8 e Rt em torno de 10^9). Isto está coerente com a análise feita nos gráficos de Bode e Nyquist onde observou-se que a partir de 36 dias de imersão é que iniciou-se a penetração do eletrólito no revestimento. O valor cai abaixo do limite após 47 dias para o Rc. Aqui percebe-se claramente que o sistema B fornece uma proteção melhor ao

substrato pois este valor para o sistema A era 31 dias. O valor de R_t também começa a decair em 31 dias indicando o início do processo de corrosão mas o decaimento é lento sendo que o valor cai abaixo de 10^6 somente na última medida, coincidindo com o gráfico de Nyquist que indica corrosão.

O valor da Capacitância da Dupla Camada começa a subir após 31 dias, mas observa-se uma estabilização destes valores que é quebrada em 54 dias de imersão onde ocorre uma queda nestes valores, como foi observado no gráfico de C_c . Aqui poderia ser interpretado como acúmulo de produtos de corrosão que diminuiriam a área exposta ou talvez tenha ocorrido alguma interferência na medida neste dia. Este ponto não foi levado em consideração para a análise do sistema. Na próxima medida o valor volta a subir indicando um maior desprendimento do filme.

5.2.2 Chapa Fina a Frio B Envelhecida

Para as chapas CFF-B envelhecidas 500 horas na Câmara de Q-UV encontraram-se os seguintes resultados :

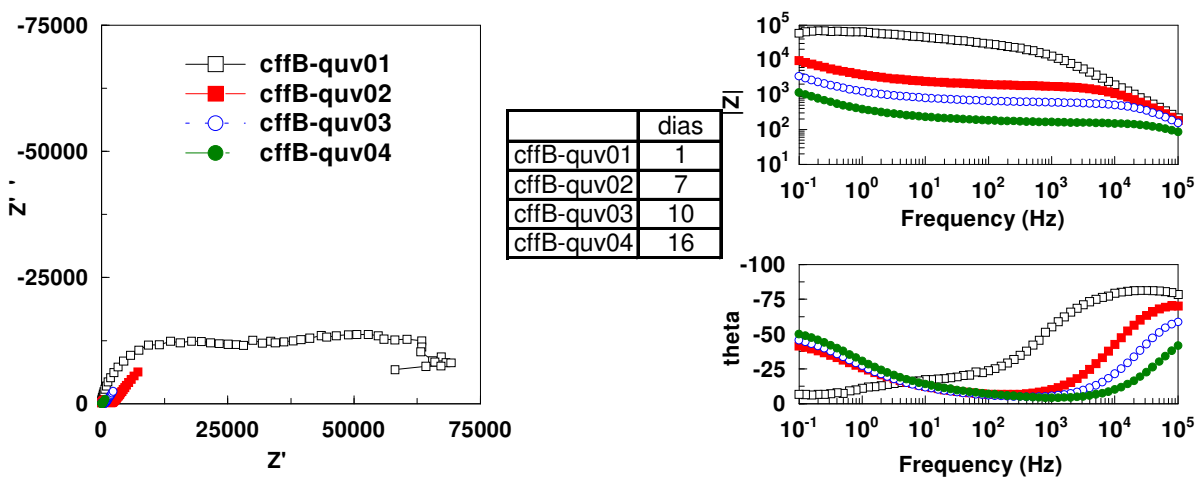


Figura 97 – Gráficos de Nyquist e Bode para a chapa CFF-B envelhecida 500 horas em câmara de Q-UV.

Ampliando-se a região inferior do gráfico de Nyquist:

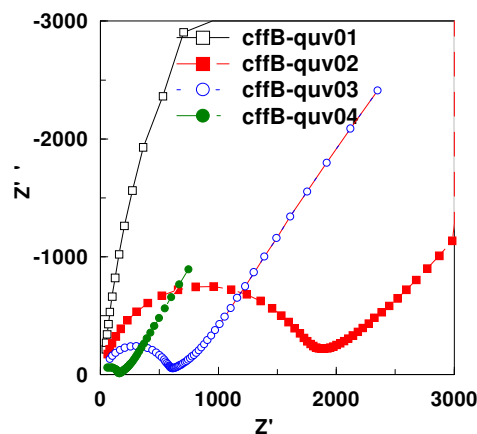


Figura 98 – Região inferior do gráfico de Nyquist para CFF-B envelhecida 500 horas com luzUV.

Aplicando o circuito para fazer o “fitting”, obteve-se o seguinte resultado:

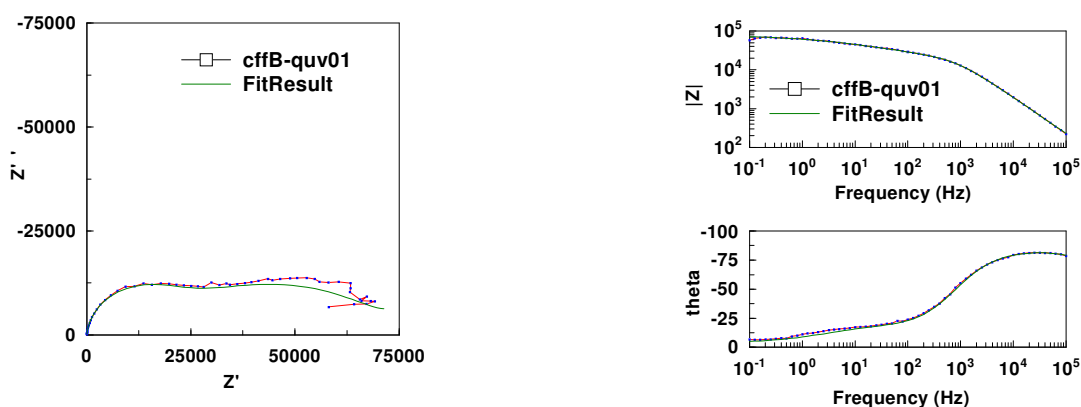


Figura 99 – Resultados do “fitting” do gráfico de Nyquist e Bode para a chapa CFF-B envelhecida após 1 dia de imersão.

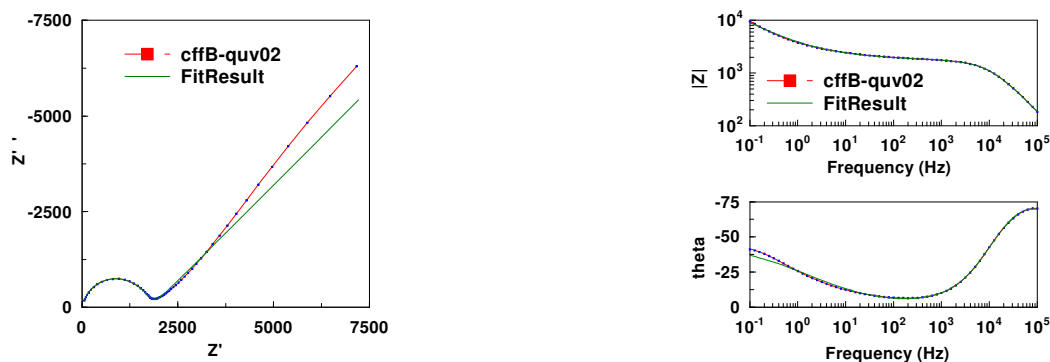


Figura 100 – Resultados do “fitting” do gráfico de Nyquist e Bode para a chapa CFF-B envelhecida após 7 dias de imersão.

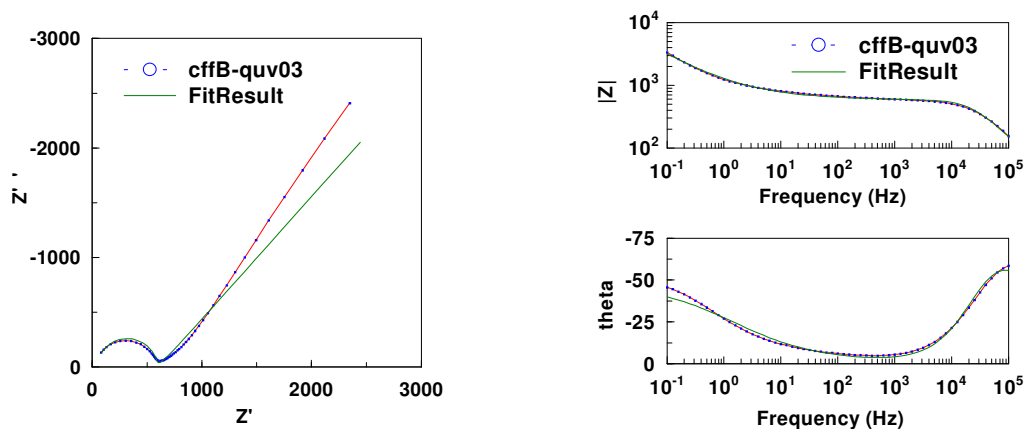


Figura 101 – Resultados do “fitting” do gráfico de Nyquist e Bode para a chapa CFF-B envelhecida após 10 dias de imersão.

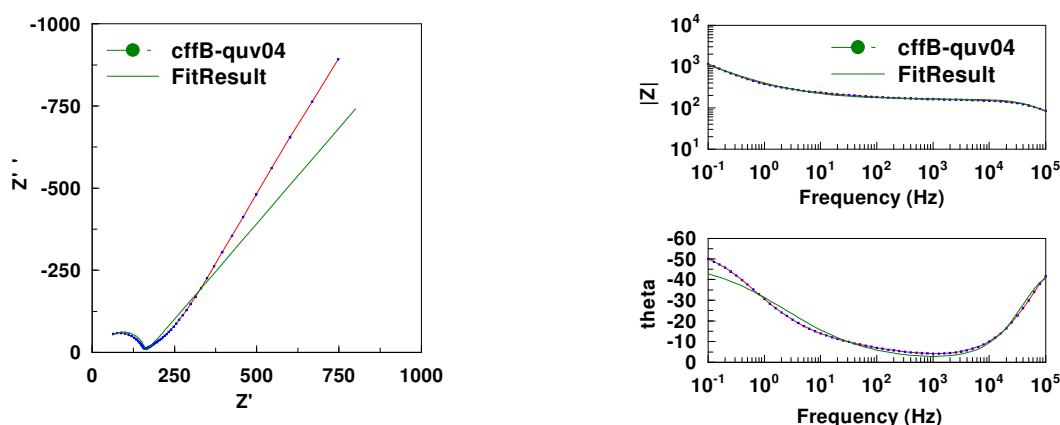


Figura 102 – Resultados do “fitting” do gráfico de Nyquist e Bode para a chapa CFF-B envelhecida após 16 dias de imersão.

Os valores encontrados no gráfico de Nyquist para o semi-círculo foram:

Tabela 28 – Valores de aproximados de Z' para o semi-círculo do gráfico de Impedância.

medida	Tempo(dias)	Z'
1	1	$7,5e^4$
2	7	1900
3	10	600
4	16	140

Analisando-se os gráficos de Bode percebe-se que assim como nas chapas do sistema A, o envelhecimento já alterou o valor de $|Z|$ para um valor abaixo de 10^6 já na primeira medida (1 dia de imersão). O gráfico de Nyquist apresenta na primeira medida a inclinação indicativa de que o eletrólito já penetrou no

revestimento e nota-se que em 7 dias o processo de corrosão já se estabeleceu (semi-círculo e reta inclinada a 45°).

Comparando-se com o sistema A percebe-se que este sistema sofreu uma maior degradação com o envelhecimento pois o valor de $|Z|$ está em torno de 10^5 após 1 dia de imersão sendo que no sistema A, para o mesmo tempo de imersão (1d) o valor encontrado está acima de 10^6 .

Esta maior degradação também pode ser vista pelo valor de Z' para o semi-círculo, onde os valores encontrados para o sistema B são bem menores que os do A para o mesmo tempo de exposição.

Os resultados encontrados na correlação com o circuito estão na tabela abaixo e gráficos abaixo :

Tabela 29 – Resultados encontrados para os parâmetros do circuito para a chapa CFF-B envelhecida.

Nº	dias	Rs*	n	Cc*	Rc*	Rt*	n	Cd*	n	W*
1	1	20,2	0,97	1,31E-08	1,35E+03	4,80E+02	0,60	3,70E-06	0,50	1,60E-04
2	7	47,4	0,97	1,73E-08	5,41E+02	2,00E+02	0,60	2,05E-04	0,50	2,70E-04
3	10	36,0	0,97	1,01E-08	2,00E+02	3,60E+02	0,60	2,05E-04	0,50	4,80E-04
4	16	30,0	0,97	3,30E-08	1,30E+02	7,50E+01	0,60	7,30E-04	0,50	6,10E-04

*Valores de Resistência em ohms.cm² e Capacitância em F/cm².

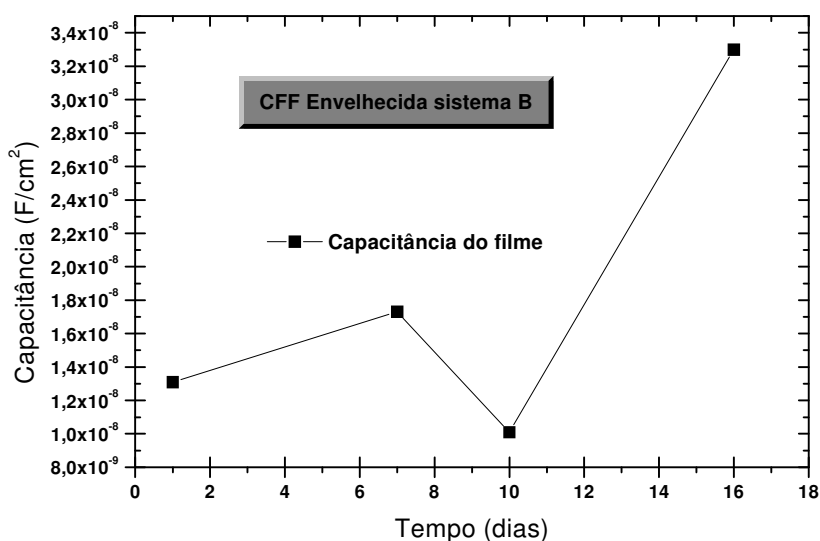


Figura 103 – Gráfico da Capacitância para a chapa CFF-B envelhecida.

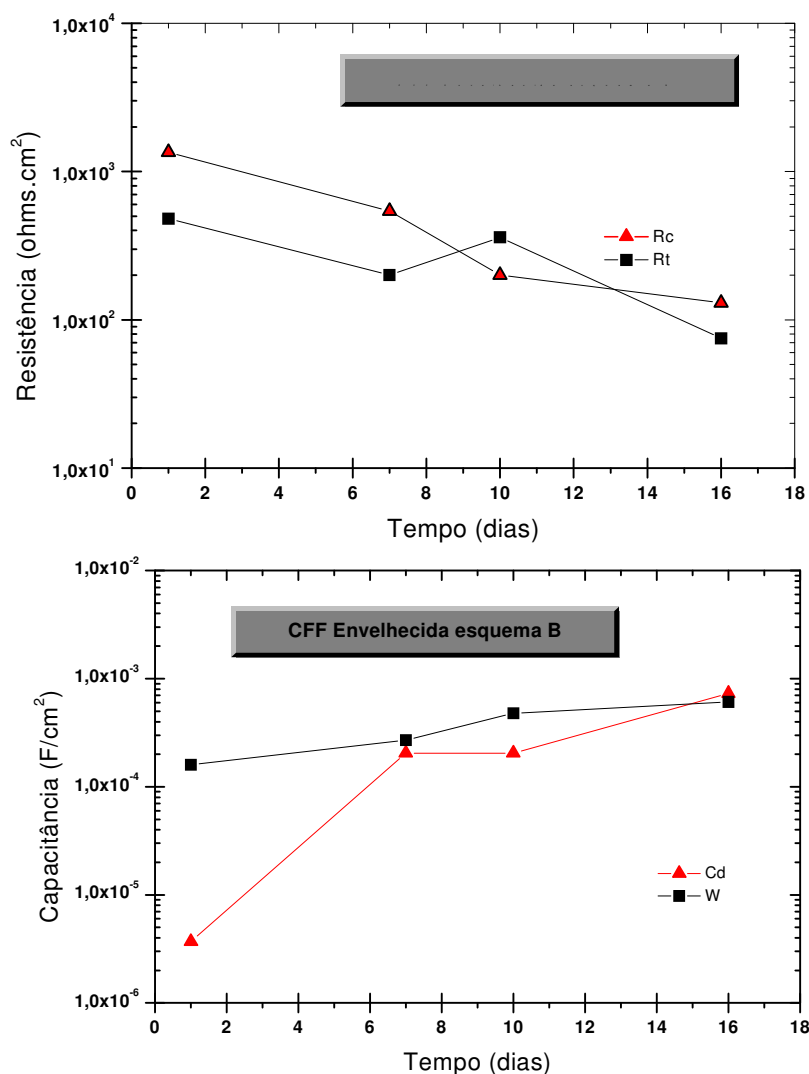


Figura 104 – Resultados encontrados para os parâmetros da chapa CFF-B envelhecida 500 horas com luz UV.

Analisando o gráfico da Capacitância observam-se os mesmos valores encontrados para o sistema A envelhecido embora o último ponto apresente um valor maior indicando uma maior absorção.

Os resultados encontrados para a resistência também estão muito abaixo do valor limite sendo que R_t sofre um aumento na medida de 10 dias condizente com a queda no gráfico da Capacitância indicando produtos de corrosão. Estes valores indicam que realmente o revestimento está deteriorado e já não protege mais o substrato.

Os valores de C_d apresentam um contínuo aumento com o tempo de imersão também indicando o desprendimento do revestimento.

5.2.3 Chapa Fina a Frio B com dobra T-Bend

Para as chapas dobradas foi feito o mesmo procedimento que no sistema A devido ao fato de que os gráficos obtidos foram muito parecidos.

Os resultados obtidos para a Impedância para as chapas dobradas em 3T foram:

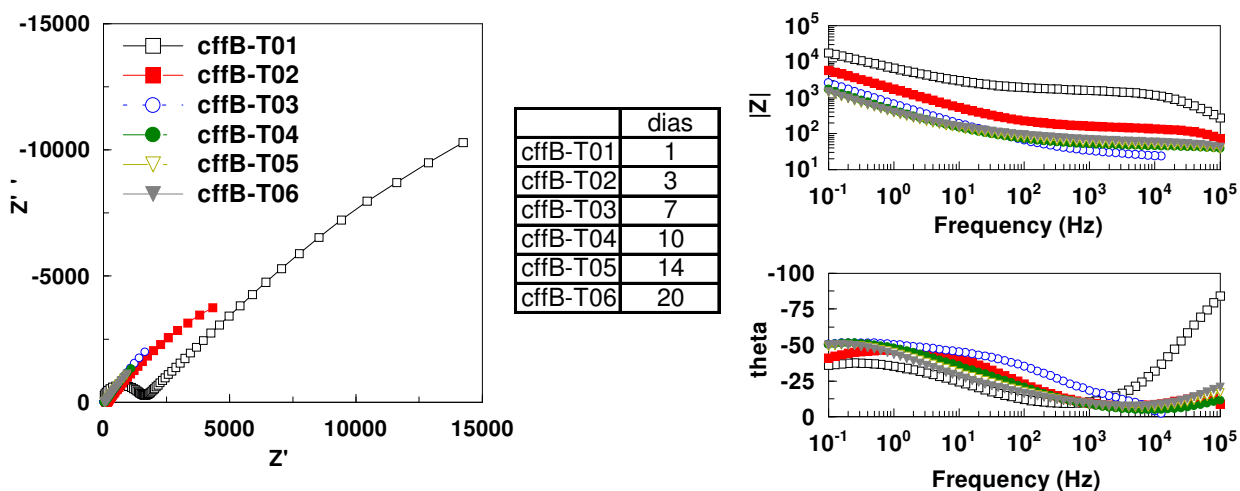


Figura 105 – Gráficos de Nyquist e Bode para a chapa CFF-B dobrada em 3T.

Ampliando-se a região inferior do gráfico de Nyquist :

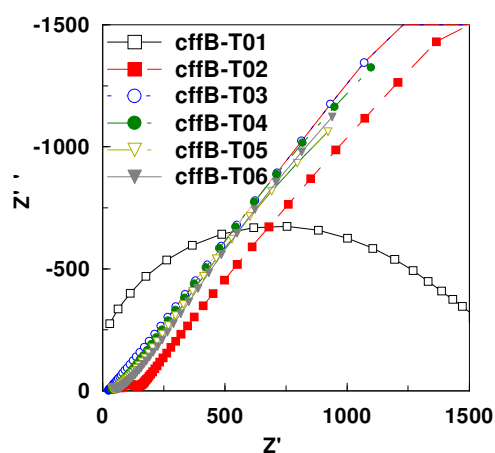


Figura 106 – Região inferior do gráfico de Nyquist para a chapa CFF-B dobrada em 3T .

Utilizando-se o mesmo circuito obteve-se no “fitting” os gráficos abaixo:

Figura 107 – Resultados do “fitting” do gráfico de Nyquist e Bode para a chapa CFF -B dobrada em 3T após 1 dia de imersão.

Figura 108 – Resultado do “fitting” para o gráfico de Nyquist e Bode para a chapa CFF -B dobrada em 3T após 3 dias de imersão.

b)

Figura 109 – Resultados do “fitting” do gráfico de Nyquist e Bode para a chapa CFF -B dobrada em 3T após 7 dias de imersão.

Figura 110 – Resultados do “fitting” do gráfico de Nyquist e Bode para a chapa CFF-B dobrada em 3T após 10 dias de imersão.

Figura 111 – Resultados do “fitting” para o gráfico de Nyquist e Bode para a chapa CFF -B dobrada em 3T após 14 dias de imersão.

Figura 112 – Resultado do “fitting” do gráfico de Nyquist e Bode para a chapa CFF -B dobrada em 3T após 20 dias de imersão

Nº	dias	Rs*	n	Cc*	Rc*	Rt*	n	Cd*	n	W*
1	1	44,0	0,9	2,40E-08	2,23E+02	6,83E+02	0,6	2,74E-06	0,5	7,30E-05
2	3	75,0	0,9	2,24E-07	6,70E+01	1,20E+02	0,6	1,35E-04	0,5	8,66E-05
3	7	20,9	0,9	6,30E-08	2,15E+00	1,52E+02	0,6	3,70E-04	0,5	1,50E-04
4	10	29,0	0,9	3,54E-07	1,70E+01	1,68E+02	0,6	6,00E-04	0,5	2,15E-04
5	14	27,0	0,9	3,70E-07	2,30E+01	7,30E+01	0,6	5,50E-04	0,5	4,80E-04
6	20	29,0	0,9	2,80E-07	3,30E+01	6,40E+01	0,6	5,40E-04	0,5	9,90E-04

No gráfico de Bode o Valor encontrado para o $|Z|$ está abaixo de 10^5ohms.cm^2 em 1 dia de imersão.

Os gráficos de Nyquist obtidos foram parecidos com os do sistema A dobrado e não pode-se concluir muito a respeito deles. Comparando com o sistema A observa-se que o gráfico de Nyquist está mais definido e consegue-se visualizar o semi-círculo, apesar que na parte bem inferior do gráfico (altas frequências).

Pela análise dos gráficos fica difícil dizer qual sistema teve um desempenho melhor frente a dobra 3 T.

Os parâmetros obtidos com a correlação estão na tabela e gráficos a seguir :

Tabela 30 – Parâmetros obtidos para a chapa CFF-B com dobra 3T.

*Valores de Resistência em ohms.cm^2 e Capacitância em F/cm^2 .

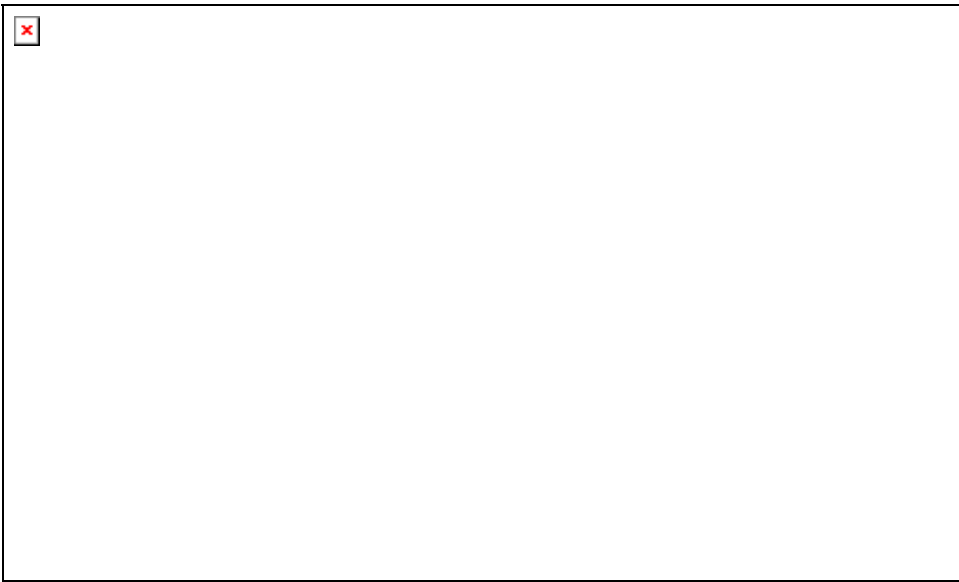
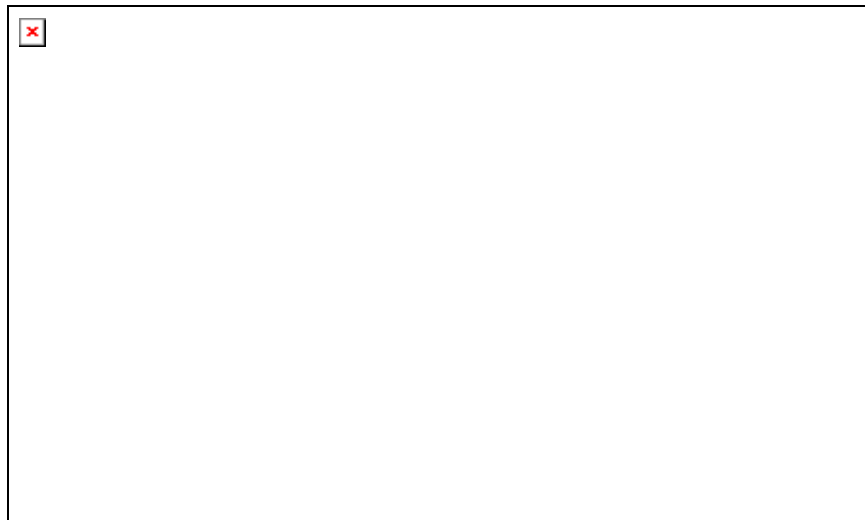


Figura 113 – Gráfico da Capacitância para a chapa CFF-B com dobra T-Bend.



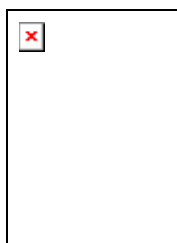
114 – Gráficos dos parâmetros encontrados para a chapa CFF-B com dobra 3T.

Nota-se que a absorção de água foi um pouco menor que no sistema A. As resistências apresentaram valores muito baixos indicando a deterioramento.

A Capacitância da Dupla Camada apresenta valores bem maiores que a A, indicando um maior desprendimento.

Nota-se que os gráficos obtidos para os parâmetros neste sistema, CFF-B, bem parecidos com os encontrados para o sistema CFF-A-T, indicando que o processo de deterioração é similar.

seguintes:



Os resultados encontrados para o “fitting” foram os seguintes:

Figura 117 – Resultado do “fitting” do gráfico de Nyquist e Bode para a chapa CZI -A após 1 dia de imersão.

Figura 118 – Resultados do “fitting” para o gráfico de Nyquist e Bode para a chapa CZI -A após 8 dias de imersão.

Figura 119 – Resultado do “fitting” para o gráfico de Nyquist e Bode para a chapa CZI -A após 15 dias de imersão.

Figura 120 – Resultado do “fitting” para o gráfico de Nyquist e Bode para a chapa CZI -A após 18 dias de imersão.

Figura 121 - Resultado do “fitting” para o gráfico de Nyquist e Bode para a chapa CZI-A após 22 dias de imersão.

Figura 122 - Resultado do “fitting” para o gráfico de Nyquist e Bode para a chapa CZI -A após 28 dias de imersão.

Figura 123 - Resultado do “fitting” para o gráfico de Nyquist e Bode para a chapa CZI-A após 31 dias de imersão.

Figura 124 - Resultado do “fitting” para o gráfico de Nyquist e Bode para a chapa CZI -A após 36 dias de imersão.

Figura 125 - Resultado do “fitting” para o gráfico de Nyquist e Bode para a chapa CZI-A após 43 dias de imersão.

Figura 126 - Resultado do “fitting” para o gráfico de Nyquist e Bode para a chapa CZI -A após 47 dias de imersão.

Figura 127 - Resultado do “fitting” para o gráfico de Nyquist e Bode para a chapa CZI -A após 50 dias de imersão

Figura 128 - Resultado do “fitting” para o gráfico de Nyquist e Bode para a chapa CZI -A após 54 dias de imersão

Figura 129 - Resultado do “fitting” para o gráfico de Nyquist e Bode para a chapa CZI -A após 79 dias de imersão

Figura 130 - Resultado do “fitting” para o gráfico de Nyquist e Bode para a chapa CZI -A após 83 dias de imersão

Figura 131 - Resultado do “fitting” para o gráfico de Nyquist e Bode para a chapa CZI -A após 107 dias de imersão

Nº	dias	Rs*	n	Ce*	Rc*	Rt*	n	Cd*	n	W*
1	1	9,8	0,97	6,09E-09	6,08E+10	3,27E+10	0,6	4,00E-10	0,5	3,25E-10
2	8	17,8	0,97	7,15E-09	6,08E+10	3,27E+10	0,6	4,00E-10	0,5	3,25E-10
4	15	462,0	0,97	8,20E-09	6,32E+13	3,27E+13	0,6	4,00E-10	0,5	3,25E-10
5	18	26,0	0,97	8,25E-09	6,32E+13	3,27E+13	0,6	4,00E-10	0,5	3,25E-10
6	22	24,0	0,97	8,34E-09	4,00E+08	3,65E+09	0,6	1,88E-09	0,5	1,84E-09
7	28	27,0	0,97	9,90E-09	8,34E+07	1,16E+09	0,6	8,95E-10	0,5	2,00E-09
8	31	31,7	0,97	9,67E-09	1,63E+07	1,27E+08	0,6	1,30E-08	0,5	4,50E-09
9	36	28,7	0,97	8,21E-09	1,90E+05	3,25E+06	0,6	1,36E-08	0,5	2,69E-07
10	43	24,0	0,94	1,18E-08	1,01E+06	2,88E+06	0,6	1,35E-07	0,5	4,20E-07
11	47	9,3	0,94	1,19E-08	9,49E+05	2,68E+06	0,6	1,33E-07	0,5	4,32E-07
12	50	7,6	0,94	1,18E-08	6,85E+05	3,37E+06	0,6	1,71E-07	0,5	4,55E-07
13	54	7,0	0,94	1,25E-08	3,16E+05	1,60E+06	0,6	9,32E-08	0,5	1,30E-07
14	79	17,0	0,94	1,30E-08	1,09E+05	3,30E+05	0,6	1,14E-06	0,5	7,03E-06
15	83	6,0	0,94	1,34E-08	4,86E+04	6,86E+04	0,6	1,14E-06	0,5	9,93E-06
16	107	28,0	0,94	1,45E-08	8,16E+03	7,13E+03	0,6	1,14E-05	0,5	2,64E-05

Na sequência de teste repete-se o comportamento do revestimento que apresenta um valor de $|Z|$ acima de 10^8 . Este valor continua alto até 28 dias após a imersão. A partir daí começa a decair lentamente até que após 54 dias ele cai abaixo de 10^6 .

Observa-se que os gráficos de Impedância para a chapa galvanizada não diferem muito da chapa fina a frio. Após 22 dias de imersão percebe-se que o eletrólito já começou a penetrar no revestimento e que na medida de 36 dias já deve ter atingido o substrato. Percebe-se nas chapas galvanizadas um tempo maior para o início da corrosão após o eletrólito ter atingido o substrato.

Com os valores encontrados para o semi-círculo montou-se a Tabela 31 abaixo:

Tabela 31 – Valores aproximados do semi-círculo para a chapa CZI-A .

Nº	Tempo(dias)	Z'
15	83	50.000
16	107	9.000

Os resultados encontrados através do “fitting” para os parâmetros estão na tabela e gráficos a seguir :

Tabela 32 – Resultados encontrados para os parâmetros na chapa CZI-A

*Valores de Resistência em ohms.cm² e Capacitância em F/cm².

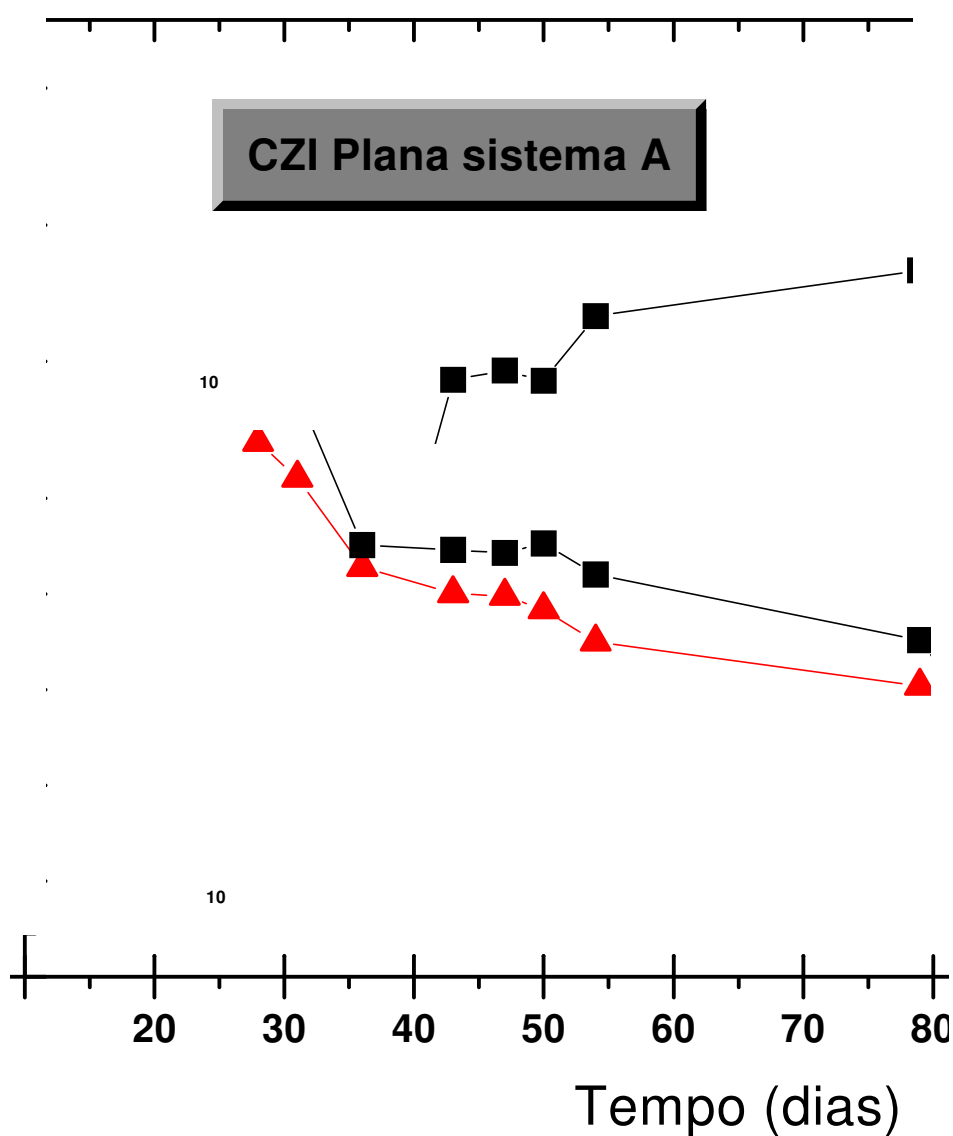


Figura 132 –Gráficos dos parâmetros obtidos para a chapa CZI-A padrão.

Analisando-se o gráfico da Capacitância observa-se o aumento contínuo em relação ao tempo, apresentando dois pequenos patamares a aproximadamente 20

dias e 45 dias. Comparando-se com a chapa CFF do mesmo sistema nota-se o mesmo comportamento e valores. Comparando-se com a chapa CFF do sistema B percebe-se uma diferença nos valores indicando uma menor absorção de água pelo sistema B.

No gráfico das resistências observa-se sua interferência somente após 22 dias de imersão. Assim como nos outros sistemas R_c e R_t decaem sempre bem próximos apesar de R_c decair primeiro. O valor de R_c decai abaixo do valor limite (10^6) após 43 dias de imersão.

No gráfico da Capacitância da Dupla Camada observa-se seu aumento contínuo com o tempo indicando o aumento da área desprendida.

	dias
czIA-quv01	1
czIA-quv03	10
czIA-quv05	21
czIA-quv07	49
czIA-quv09	63

5.3.2 Chapa Galvanizada A Envelhecida

Para as chapas envelhecidas galvanizadas do sistema A, os resultados encontrados de Impedância foram:

Figura 133 – Gráficos de Nyquist e Bode para a chapa CZI-A envelhecida.

Ampliando-se a região inferior do gráfico de Nyquist :

Figura 134 – Região inferior do gráfico de Nyquist ampliado para a chapa CZI-A envelhecida.

Utilizando-se o circuito obteve-se os seguintes resultados para o “fitting”:

Figura 135 – Resultado do “fitting” do gráfico de Nyquist e Bode para a chapa CZI -A envelhecida após 1 dia de imersão.

Figura 136 - Resultado do “fitting” do gráfico de Nyquist e Bode para a chapa CZI -A envelhecida após 7 dias de imersão.

Figura 137 - Resultado do “fitting” do gráfico de Nyquist e Bode para a chapa CZI -A envelhecida após 10 dias de imersão.

Figura 138 - Resultado do “fitting” do gráfico de Nyquist e Bode para a chapa CZI-A envelhecida após 16 dias de imersão.

Figura 139 - Resultado do “fitting” do gráfico de Nyquist e Bode para a chapa CZI-A envelhecida após 21 dias de imersão.

Figura 140 – Resultado do “fitting” do gráfico de Nyquist e Bode para a chapa CZI-A envelhecida após 31 dias de imersão.

Figura 141 – Resultado do “fitting” do gráfico de Nyquist e Bode para a chapa CZI -A envelhecida após 49 dias de imersão.

Figura 142 - Resultado do “fitting” do gráfico de Nyquist e Bode para a chapa CZI -A envelhecida após 56 dias de imersão.

Figura 143 - Resultado do “fitting” do gráfico de Nyquist e Bode para a chapa CZI -A envelhecida após 63 dias de imersão.

Nº	dias	Rs*	n	Cc*	Rc*	Rt*	n	Cd*	n	W*
1	1	15,69	0,94	1,45E-08	5,60E+04	9,51E+05	0,60	7,80E-09	0,50	3,74E-08
2	7	24,2	0,94	1,67E-08	3,23E+04	4,18E+06	0,60	4,55E-08	0,50	3,18E-06
3	10	21,14	0,94	1,67E-08	1,14E+04	2,14E+06	0,60	5,00E-08	0,50	4,90E-06
4	16	16,55	0,94	1,65E-08	6,70E+03	5,69E+05	0,60	8,69E-08	0,50	4,11E-06
5	21	31,26	0,94	1,84E-08	7,12E+04	3,04E+05	0,60	2,96E-07	0,50	6,23E-06
6	31	33,34	0,94	1,96E-08	1,03E+04	3,91E+04	0,60	5,33E-06	0,50	2,64E-05
7	49	38,24	0,94	2,23E-08	1,03E+04	3,91E+04	0,60	5,33E-06	0,50	2,64E-05

RESISTÊNCIA DO SISTEMA A ENVELHECIDA

EIS

Observa-se que as chapas galvanizadas envelhecidas não sofreram tanta deterioração pois o valor de $|Z|$ está acima de 10^7 na primeira medida (1 dia). Este valor cai abaixo de 10^6 após 16 dias de imersão.

No gráfico de Nyquist já percebe-se a penetração do eletrólito na primeira medida, 1 dia, sendo que após 7 dias o eletrólito já está em contato com o substrato, sendo que o gráfico com o semi-círculo só aparece após 49 dias. Comparando-se com a chapa CFF do sistema A envelhecida observa-se um comportamento melhor do sistema galvanizado.

Os resultados obtidos no “fitting” estão na tabela e gráficos a seguir :

Tabela 33 – Resultados dos parâmetros encontrados para a chapa CZI-A envelhecida.

*Valores da Resistência em ohms.cm² e Capacitância em F/cm².



Figura 144 – Gráfico da Capacitância para a chapa CZI-A envelhecida.



45 – Resultados dos parâmetros para a chapa CZI-A envelhecida.

Observando o valor da capacitância percebe-se um valor muito maior do que nas amostras padrão. Este aumento é contínuo com o tempo. No gráfico das Resistências percebe-se o baixo valor indicando a degradação do revestimento e no gráfico de C_d , o aumento constante com o tempo, os valores são bem mais altos que os encontrados para a chapa padrão.

	dias
czyA-T01	1
czyA-T06	20
czyA-T10	39
czyA-T13	77
czyA-T15	109

Figura 146 – Gráficos de Nyquist e Bode para a chapa CZI-A com dobra 3T.

Ampliando-se a região inferior do gráfico de Nyquist:

Utilizando-se o circuito encontraram-se os seguintes resultados para o “fitting”:

Figura 148 – Resultado do “fitting” do gráfico de Nyquist e Bode para a chapa CZI -A com dobra 3T para 1 dia de imersão.

Figura 149 - Resultado do “fitting” do gráfico de Nyquist e Bode para a chapa CZI -A com dobra 3T para 3 dias de imersão.

Figura 150 - Resultado do “fitting” do gráfico de Nyquist e Bode para a chapa CZI -A com dobra 3T para 7 dias de imersão.

Figura 151 - Resultado do “fitting” do gráfico de Nyquist e Bode para a chapa CZI -A com dobra 3T para 10 dias de imersão.

Figura 152 - Resultado do “fitting” do gráfico de Nyquist e Bode para a chapa CZI -A com dobra 3T para 14 dias de imersão.

Figura 153 - Resultado do “fitting” do gráfico de Nyquist e Bode para a chapa CZI-A com dobra 3T para 20 dias de imersão.

Figura 154 - Resultado do “fitting” do gráfico de Nyquist e Bode para a chapa CZI -A com dobra 3T para 23 dias de imersão.

Figura 155 - Resultado do “fitting” do gráfico de Nyquist e Bode para a chapa CZI -A com dobra 3T para 28 dias de imersão.

Figura 156 - Resultado do “fitting” do gráfico de Nyquist e Bode para a chapa CZI -A com dobra 3T para 35 dias de imersão.

Figura 157 - Resultado do “fitting” do gráfico de Nyquist e Bode para a chapa CZI -A com dobra 3T para 39 dias de imersão.

Figura 158 - Resultado do “fitting” do gráfico de Nyquist e Bode para a chapa CZI-A com dobra 3T para 42 dias de imersão.

Figura 159 - Resultado do “fitting” do gráfico de Nyquist e Bode para a chapa CZI -A com dobra 3T para 46 dias de imersão.

Figura 160 - Resultado do “fitting” do gráfico de Nyquist e Bode para a chapa CZI -A com dobra 3T para 77 dias de imersão.

Figura 161 - Resultado do “fitting” do gráfico de Nyquist e Bode para a chapa CZI -A com dobra 3T para 88 dias de imersão.

Figura 162 - Resultado do “fitting” do gráfico de Nyquist e Bode para a chapa CZI -A com dobra 3T para 109 dias de imersão.

Nº	dias	Rs*	n	Cc*	Rc*	Rt*	n	Cd*	n	W*
1	1	15,57	0,94	3,70E-07	4,00E+01	2,24E+03	0,60	2,50E-05	0,50	3,90E-04
2	3	54,21	0,94	7,46E-07	2,66E+02	1,14E+04	0,60	1,00E-04	0,50	1,48E-02
3	7	44,93	0,94	6,96E-07	2,47E+02	1,44E+04	0,60	1,10E-04	0,50	3,48E-02
4	10	10,23	0,94	6,90E-07	2,09E+02	5,57E+03	0,60	1,40E-04	0,50	2,30E-03
5	14	7,64	0,94	7,97E-07	1,63E+02	6,96E+03	0,60	1,60E-04	0,50	6,20E-03
6	20	8,27	0,94	9,15E-07	1,71E+02	7,66E+03	0,60	1,50E-04	0,50	2,00E-02
7	23	7,79	0,94	1,03E-06	1,48E+02	1,19E+04	0,60	1,80E-04	0,50	2,00E-02
8	28	7,75	0,94	1,07E-06	1,30E+02	1,04E+04	0,60	2,10E-04	0,50	2,00E-02
9	35	7,66	0,94	1,13E-06	1,05E+02	1,42E+04	0,60	2,40E-04	0,50	2,00E-02
10	39	8,62	0,94	1,28E-06	9,10E+01	1,20E+04	0,60	2,50E-04	0,50	2,00E-02
11	42	8,77	0,94	1,17E-06	1,13E+02	1,30E+04	0,60	2,40E-04	0,50	2,00E-02
12	46	8,43	0,94	1,18E-06	9,20E+01	8,61E+03	0,60	2,40E-04	0,50	2,00E-02
13	77	11,98	0,94	6,87E-07	5,60E+01	8,45E+03	0,60	3,80E-04	0,50	2,00E-02
14	88	12,28	0,94	5,43E-07	5,60E+01	8,45E+03	0,60	4,00E-04	0,50	2,00E-02
15	109	11,68	0,94	4,35E-07	4,60E+01	5,26E+03	0,60	4,00E-04	0,50	2,00E-02

Nota-se que o valor de $|Z|$ está bem baixo ($|Z| < 10^4$) indicando a falha na proteção. Este valor não difere muito do encontrado para os outros sistemas do dobra T-Bend.

O gráfico de Nyquist indica que o eletrólito já atingiu o substrato no início do teste. Observa-se o semi-círculo a altas frequências sendo seu valor muito pequeno. Após 42 dias parece haver uma estabilização do sistema.

Os resultados encontrados através do “fitting” estão na tabela e gráficos abaixo.

Tabela 34 – Resultados dos parâmetros para a chapa CZI-A com dobra 3 T.

* Valores de Resistência em ohms.cm² e Capacitância em F/cm².



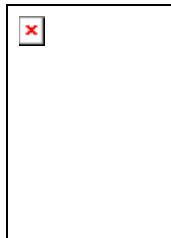
Figura 163 – Gráfico da Capacitância para a chapa CZI-A com dobra 3 T.



Resultados dos parâmetros para a chapa CZI-A com dobra 3T.

Quando se o gráfico da Capacitância observa-se o alto valor, indicando a alta capacidade de armazenamento de água pelo sistema. Após 42 dias este valor decai (coincidindo com o fim do sistema). É a primeira vez que se obtém um gráfico de Capacitância.

Observa-se também que os outros parâmetros estão praticamente constantes, exceto o decaimento em R_c indicando a deterioração do revestimento e o aumento em C_d indicando o aumento da área desprendida.



165 – Gráfico de Nyquist e Bode para a chapa CZI-B.

Ampliando a região inferior do gráfico de Nyquist:

Aplicando-se o circuito obteve-se através do “fitting” os seguintes gráficos :

Figura 167 – Resultado do “fitting” do gráfico de Nyquist e Bode para a chapa CZI -B após 1 dia de imersão.

Figura 168 - Resultado do “fitting” do gráfico de Nyquist e Bode para a chapa CZI -B após 8 dias de imersão.

Figura 169 - Resultado do “fitting” do gráfico de Nyquist e Bode para a chapa CZI -B após 11 dias de imersão.

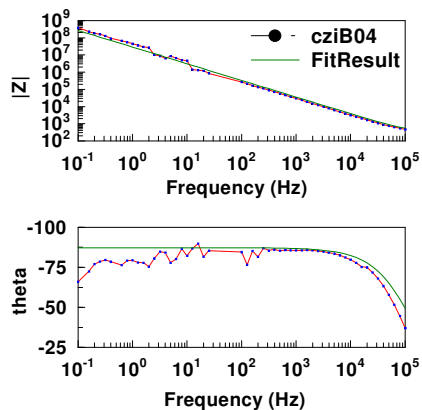


Figura 170 - Resultado do “fitting” do gráfico de Nyquist e Bode para a chapa CZI-B após 15 dias de imersão.

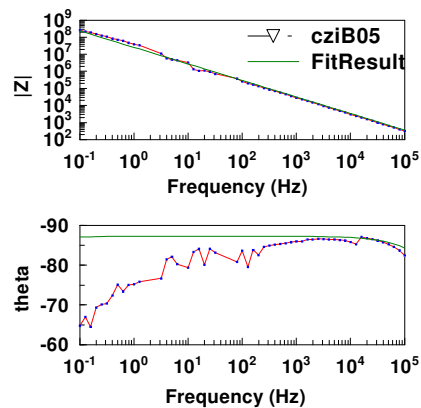
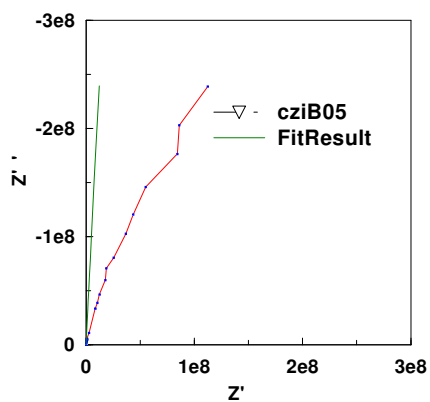


Figura 171 - Resultado do “fitting” do gráfico de Nyquist e Bode para a chapa CZI-B após 18 dias de imersão.

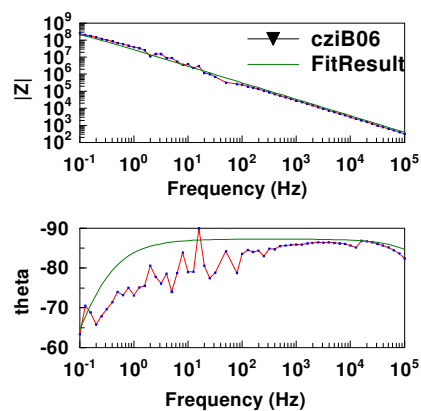
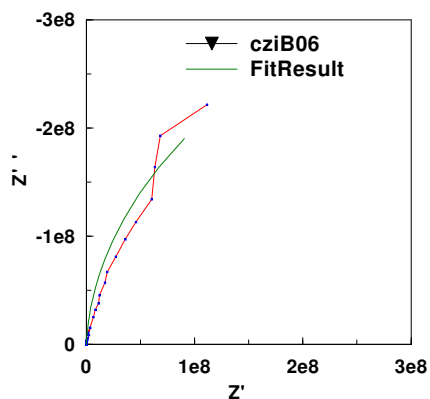


Figura 172 - Resultado do “fitting” do gráfico de Nyquist e Bode para a chapa CZI-B após 22 dias de imersão.

Figura 173 - Resultado do “fitting” do gráfico de Nyquist e Bode para a chapa CZI -B após 28 dias de imersão.

Figura 174 - Resultado do “fitting” do gráfico de Nyquist e Bode para a chapa CZI -B após 31 dias de imersão.

Figura 175 - Resultado do “fitting” do gráfico de Nyquist e Bode para a chapa CZI -B após 36 dias de imersão.

Figura 176 - Resultado do “fitting” do gráfico de Nyquist e Bode para a c hapa CZI-B após 42 dias de imersão.

Figura 177 - Resultado do “fitting” do gráfico de Nyquist e Bode para a chapa CZI -B após 47 dias de imersão.

Figura 178 - Resultado do “fitting” do gráfico de Nyquist e Bode para a chapa CZI-B após 50 dias de imersão.

Figura 179 - Resultado do “fitting” do gráfico de Nyquist e Bode para a chapa CZI -B após 54 dias de imersão.

Figura 180 - Resultado do “fitting” do gráfico de Nyquist e Bode para a chapa CZI-B após 79 dias de imersão.

Figura 181 - Resultado do “fitting” do gráfico de Nyquist e Bode para a chapa CZI -B após 83 dias de imersão.

Figura 182 - Resultado do “fitting” do gráfico de Nyquist e Bode para a chapa CZI-B após 107 dias de imersão.

Assim como para o sistema A, o valor de $|Z|$ está acima de 10^8 e permanece próximo a este valor até 36 dias de imersão quando começa a decair. Somente após 54 dias é que o valor cai abaixo de 10^6 .

Observando-se os gráficos de Nyquist nota-se que o eletrólito penetra no revestimento com aproximadamente 22 dias de imersão.

Com 79 dias de imersão observa-se o aparecimento de um semi-círculo na região de alta frequência que se mantém constante até o final do teste. Após este semi-círculo há a formação de outro que também se mantém até o final do teste. Pela primeira vez nas chapas padrão não há o surgimento da linha inclinada a 45°

Nº	dias	Rs*	n	Cc*	Rc*	Rt*	n	Cd*	n	W*
1	1	23	0,97	4,85E-09	6,30E+10	8,90E+10	0,6	4,00E-10	0,5	9,00E-10
2	8	11	0,97	5,64E-09	6,30E+10	8,90E+10	0,6	4,00E-10	0,5	9,00E-10
3	11	327	0,97	5,69E-09	6,30E+10	8,90E+10	0,6	4,00E-10	0,5	9,00E-10
4	15	331	0,97	5,80E-09	6,30E+10	8,90E+10	0,6	4,00E-10	0,5	9,00E-10
5	18	19	0,97	6,40E-09	6,30E+10	8,90E+10	0,6	4,00E-10	0,5	9,00E-10
6	22	17,85	0,97	6,09E-09	6,30E+10	8,90E+10	0,6	4,00E-10	0,5	9,00E-10
7	28	22,4	0,97	6,94E-09	6,30E+10	8,90E+10	0,6	4,00E-10	0,5	9,00E-10
8	31	5	0,95	9,13E-09	3,10E+08	8,90E+10	0,6	8,80E-07	0,5	9,00E-10
9	36	8,5	0,95	9,59E-09	1,39E+06	1,51E+09	0,6	1,17E-08	0,5	9,78E-08
10	43	9,1	0,95	9,27E-09	3,13E+05	1,48E+09	0,6	1,00E-07	0,5	1,88E-08
11	47	10,61	0,95	9,32E-09	1,67E+05	1,54E+08	0,6	1,45E-07	0,5	2,30E-07
12	50	10,9	0,95	9,28E-09	2,11E+05	1,74E+07	0,6	1,87E-07	0,5	5,74E-06
13	54	12,08	0,94	1,01E-08	1,60E+05	8,18E+06	0,6	3,07E-07	0,5	1,50E-05
14	79	9,67	0,94	1,12E-08	2,11E+04	1,90E+05	0,6	4,42E-08	0,5	1,60E-04
15	83	16	0,94	1,17E-08	1,01E+04	1,90E+05	0,6	4,42E-08	0,5	1,60E-04
16	107	28,36	0,94	1,27E-08	4,58E+03	1,52E+05	0,6	9,69E-06	0,5	4,00E-04

Os resultados obtidos para os parâmetros através do “fitting” estão na tabela e gráficos abaixo.

Tabela 35 – Resultados dos parâmetros obtidos para a chapa CZI- B padrão.

*Valores da Resistência em ohms.cm² e Capacitância em F/cm².

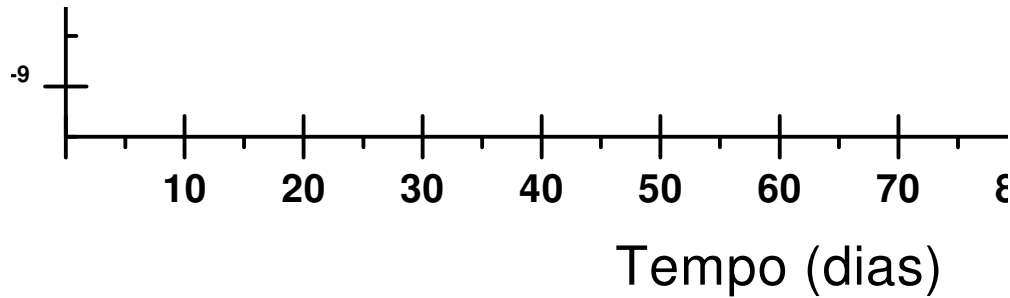


Figura 183 – Gráfico da Capacitância para a chapa CZI-B padrão.

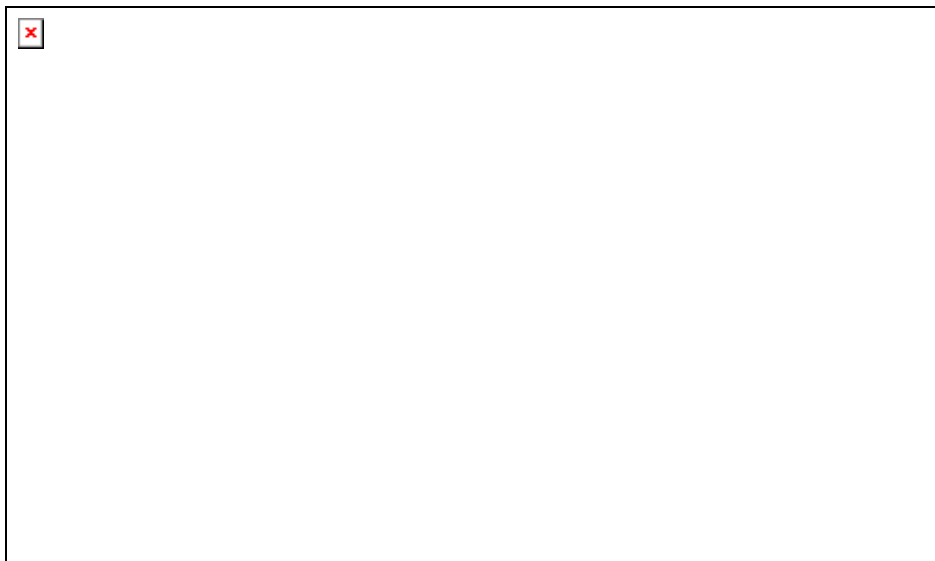


Figura 184 – Resultados obtidos dos parâmetros para a chapa CZI-B padrão

O gráfico da Capacitância apresenta um aumento contínuo com o tempo bem parecido com o da chapa galvanizada do sistema A.

No gráfico das resistências percebe-se claramente o decaimento de R_c sendo que após 36 dias esta resistência já cai abaixo de 10^6 . O valor de R_t começa a decair após o R_c e apresenta um valor maior que o encontrado para o sistema A.

Analisando a Capacitância da dupla camada observa-se seu aumento contínuo com o tempo indicando o aumento do desprendimento. Seu comportamento e seu valor estão bem próximos do encontrado para o sistema A.

5.4.2 Chapa Galvanizada B Envelhecida

Os resultados de Impedância para a chapa envelhecida do sistema CZI-B foram :

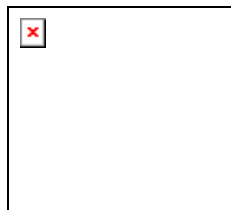


Figura 185 – Gráficos de Nyquist e Bode para a chapa CZI-B envelhecida.

Ampliando-se a região inferior do gráfico de Nyquist:

Figura 186 – Região inferior do gráfico de Nyquist para a chapa CZI-B envelhecida.

Aplicando-se o circuito os resultados encontrados para o “fitting” foram:

Figura 187 – Resultados do “fitting” do gráfico de Nyquist e Bode para a chapa CZI-B envelhecida após 1 dia de imersão.

Figura 188 - Resultados do “fitting” do gráfico de Nyquist e Bode para a chapa CZI-B envelhecida após 7 dias de imersão.

Figura 189 - Resultados do “fitting” do gráfico de Nyquist e Bode para a chapa CZI-B envelhecida após 10 dias de imersão.

Figura 190 - Resultados do “fitting” do gráfico de Nyquist e Bode para a chapa CZI-B envelhecida após 16 dias de imersão.

Figura 191 - Resultados do “fitting” do gráfico de Nyquist e Bode para a chapa CZI-B envelhecida após 21 dias de imersão.

Figura 192 - Resultados do “fitting” do gráfico de Nyquist e Bode para a chapa CZI-B envelhecida após 31 dias de imersão.

Nº	dias	Rs*	n	Cc*	Rc*	Rt*	n	Cd*	n	W*
1	1	10,59	0,94	1,43E-08	3,69E+05	1,21E+06	0,60	3,71E-08	0,50	8,87E-08
2	7	28,43	0,94	1,68E-08	3,00E+04	4,98E+05	0,60	8,10E-08	0,50	2,80E-06
3	10	34,70	0,94	1,80E-08	1,01E+05	1,07E+06	0,60	2,34E-07	0,50	1,21E-06
4	16	30,00	0,94	1,78E-08	2,01E+04	1,37E+05	0,60	1,92E-07	0,50	1,18E-06
5	21	16,83	0,90	2,98E-08	4,87E+04	4,31E+05	0,60	1,07E-06	0,50	2,51E-06
6	31	20,61	0,90	3,19E-08	5,13E+04	5,33E+05	0,60	1,33E-06	0,50	1,33E-06

Observa-se novamente que o envelhecimento do sistema B para a chapa galvanizada não influenciou tanto quanto na chapa fina a frio. O valor de $|Z|$ está acima de 10^7 na primeira medida enquanto que na chapa CFF o valor já estava abaixo de 10^6 .

No gráfico de Impedância observa-se comportamento similar ao do sistema A sendo que ao final do teste ainda não foi possível distinguir bem o semi-círculo com a linha inclinada a 45° (assim como na chapa padrão).

Os resultados do “fitting” estão na tabela e gráficos a seguir

Tabela 36 – Tabela com os parâmetros encontrados para a chapa CZI-B envelhecida.

* Valores de resistência em ohms.cm² e Capacitância em F/cm²

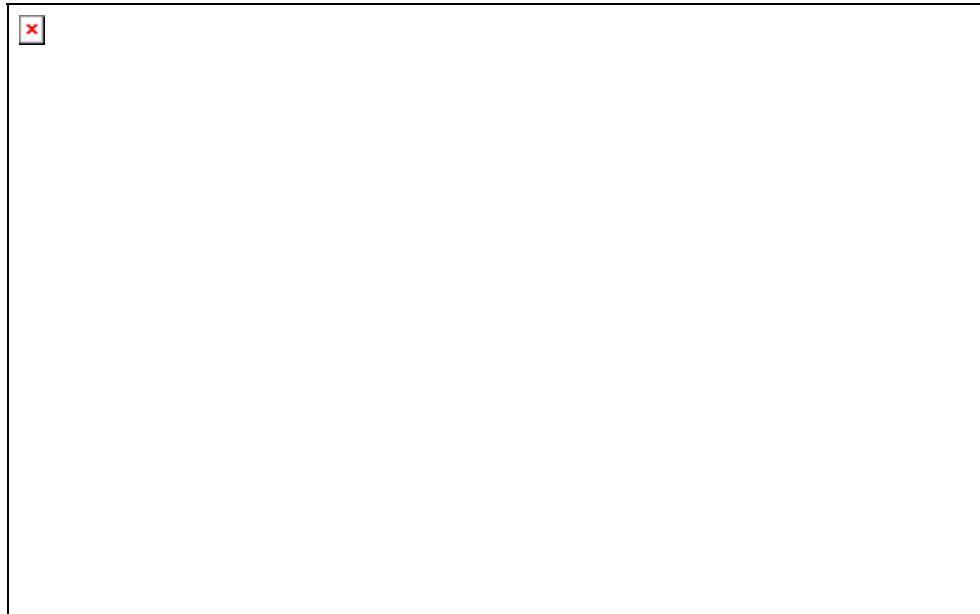
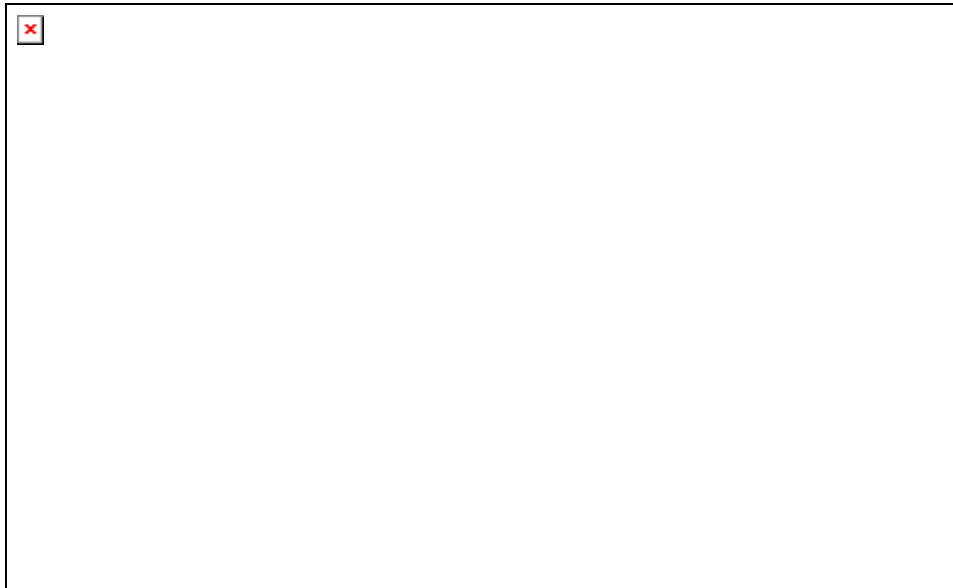


Figura 193 – Gráfico da Capacitância para a chapa CZI-B envelhecida.



194 – Gráficos dos parâmetros para a chapa CZI-B envelhecida.

Observa-se no gráfico da Capacitância um alto valor e um contínuo aumento ao longo do tempo.

No gráfico das resistências nota-se o baixo valor sendo que R_c está sempre muito abaixo de R_t . No gráfico da Capacitância da Dupla Camada (C_d) observa-se um valor contínuo da área despreendida.

95 – Resultados do gráfico de Nyquist e Bode para a chapa CZI-B com dobra 3T

Ampliando-se a região inferior do gráfico de Nyquist:

Aplicando-se o circuito escolhido:

Figura 197 – Resultados do “fitting” do gráfico de Nyquist e Bode para a chapa CZI -B com dobra 3T após 1 dia de imersão.

Figura 198 - Resultados do “fitting” do gráfico de Nyquist e Bode para a chapa CZI -B com dobra 3T após 3 dias de imersão.

Figura 199 - Resultados do “fitting” do gráfico de Nyquist e Bode para a chapa CZI -B com dobra 3T após 7 dias de imersão.

Figura 200 - Resultados do “fitting” do gráfico de Nyquist e Bode para a chapa CZI -B com dobra 3T após 10 dias de imersão.

Figura 201 - Resultados do “fitting” do gráfico de Nyquist e Bode para a chapa CZI-B com dobra 3T após 14 dias de imersão.

Figura 202 – Resultados do “fitting” do gráfico de Nyquist e Bode para a chapa CZI -B com dobra 3T após 20 dias de imersão.

Figura 203 - Resultados do “fitting” do gráfico de Nyquist e Bode para a chapa CZI -B com dobra 3T após 23 dias de imersão

Figura 204 – Resultados do “fitting” do gráfico de Nyquist e Bode para a chapa CZI -B com dobra 3T pós 28 dias de imersão.

Figura 205 – Resultados do “fitting” do gráfico de Nyquist e Bode para a chapa CZI -B com dobra 3T após 35 dias de imersão.

Figura 206 - Resultados do “fitting” do gráfico de Nyquist e Bode para a chapa CZI-B com dobra 3T após 39 dias de imersão.

Figura 207 - Resultados do “fitting” do gráfico de Nyquist e Bode para a chapa CZI -B com dobra 3T após 42 dias de imersão.

Figura 208 - Resultados do “fitting” do gráfico de Nyquist e Bode para a chapa CZI -B com dobra 3T após 46 dias de imersão.

Figura 209 - Resultados do “fitting” do gráfico de Nyquist e Bode para a chapa CZI -B com dobra 3T após 77 dias de imersão.

Figura 210 - Resultados do “fitting” do gráfico de Nyquist e Bode para a chapa CZI -B com dobra 3T após 88 dias de imersão.

Figura 211 - Resultados do “fitting” do gráfico de Nyquist e Bode para a chap aCZI-B com dobra 3T após 109 dias de imersão.

Nº	dias	Rs*	n	Cc*	Re*	Rt*	n	Cd*	n	W*
1	1	34.00	0.97	4.09E-08	1.70E+02	1.68E+03	0.60	8.20E-06	0.50	1.50E-03
2	3	75.00	0.97	1.44E-07	3.01E+02	1.18E+03	0.60	2.38E-05	0.50	7.20E-04
3	7	55.46	0.97	2.46E-07	2.08E+02	5.89E+03	0.60	2.00E-04	0.50	2.85E-02
4	10	32	0.97	1.49E-07	1.59E+02	1.82E+04	0.60	2.20E-04	0.50	2.20E-04
5	14	26.18	0.97	1.53E-07	1.27E+02	1.18E+04	0.60	3.10E-04	0.50	1.29E-02
6	20	27.91	0.97	1.50E-07	1.07E+02	3.20E+03	0.60	3.20E-04	0.50	2.10E-02
7	23	25	0.97	1.71E-07	1.25E+02	1.18E+04	0.60	3.50E-04	0.50	2.10E-02
8	28	21.84	0.97	1.97E-07	9.14E+01	8.15E+03	0.60	4.60E-04	0.50	2.10E-02
9	35	21.72	0.97	2.33E-07	8.50E+01	7.18E+03	0.60	0.00044	0.50	2.10E-02
10	39	21.52	0.97	1.92E-07	7.50E+01	5.42E+03	0.60	0.00047	0.50	2.10E-02
11	42	24.62	0.97	1.99E-07	1.05E+02	4.94E+03	0.60	4.60E-04	0.50	2.10E-02
12	46	23.53	0.97	2.02E-07	8.00E+01	3.51E+03	0.60	5.10E-04	0.50	2.10E-02
13	77	26.2	0.97	2.38E-07	6.80E+01	4.41E+03	0.60	5.50E-04	0.50	2.10E-02
14	88	25.76	0.97	2.09E-07	5.80E+01	4.45E+03	0.60	5.10E-04	0.50	2.10E-02
15	109	23.85	0.97	2.84E-07	5.30E+01	2.56E+03	0.60	6.10E-04	0.50	2.10E-02

Tabela 37 – Resultados dos parâmetros para a chapa CZI-B com dobra 3 T.

Na primeira dia de imersão observa-se o valor baixo de $|Z| < 10^4$. No gráfico de Nyquist observa-se a inclinação indicativa de que o eletrólito já atingiu o substrato. Os gráficos são semelhantes aos encontrados para o sistema A. Nota-se o semi-círculo a altas frequências após 7 dias de imersão sendo este valor bem baixo e constante durante todo o teste.

Os resultados obtidos através do “fitting” estão na tabela e gráficos abaixo.

Tabela 37 – Resultados dos parâmetros para a chapa CZI-B com dobra 3 T.

* Valores de Resistência em Ohms.cm² e Capacitância em F/cm².



Figura 212 – Gráfico da Capacitância para a chapa CZI-B com dobra 3 T.

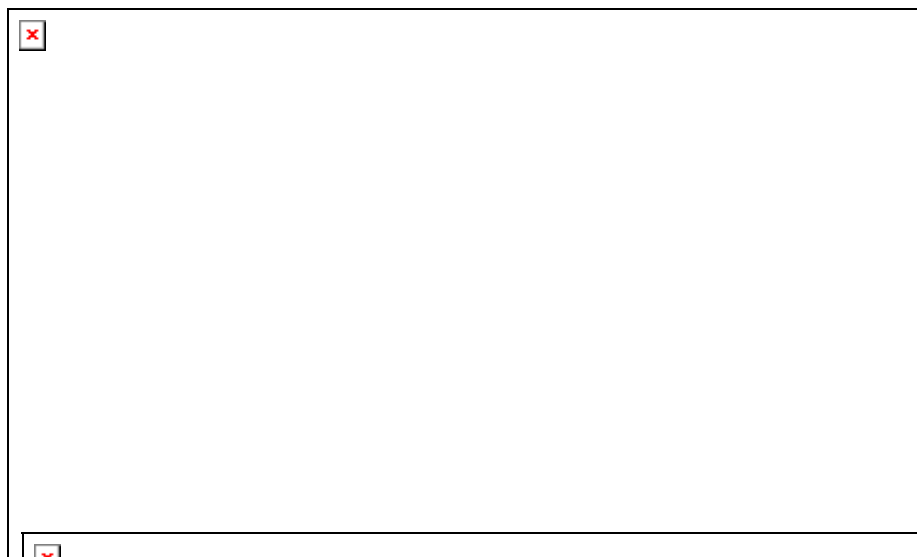


Figura 213 – Gráficos dos parâmetros para a chapa CZI-B com dobra 3T.

Aqui não nota-se o mesmo que ocorreu para a chapa galvanizada A com dobra T-Bend. Apesar do alto valor da Capacitância ele parece estável durante todas as medidas.

Já no gráfico das resistências observa-se o mesmo comportamento do sistema A e os valores são praticamente os mesmos. São valores bem baixos comprovando a deterioração do revestimento.

O mesmo ocorre para a Capacitância da Dupla Camada. O valor é bem mais alto que na chapa padrão, indicando alto grau de desprendimento mas o valor permanece constante durante o período das medições.

HAPA FINA A FRIO A

50	17.52	20.90	30.80	24.70	28.38	6
----	-------	-------	-------	-------	-------	---

|

Figura 214 Absorção de água (% em volume) em função do tempo de imersão em solução de NaCl 3,5 %, para o esquema de tintas A, aplicado sobre chapa fina a frio.

6.1.2 Chapa Fina a Frio A Envelhecida

Os dados utilizados para o cálculo da absorção estão na Tabela 40 abaixo.

Tabela 40 – Dados para o cálculo da absorção de água para a chapa fina a frio A plana.

tempo / dias	CPE	n	espessura / μm	area cm^2	ϵ_R
0	5.75E-09	0.97	25.6	17.27	9.62667
1	1.08E-08	0.97	25.6	17.27	18.08139
7	1.21E-08	0.97	25.6	17.27	20.25786
10	1.28E-08	0.97	25.6	17.27	21.4298
16	1.47E-08	0.97	25.6	17.27	24.61078

Os resultados de absorção obtidos com as equações da Tabela 2 estão na Tabela 41.

Tabela 41 – Resultados da porcentagem de água em volume para a chapa CFF A plana

tempo / dias	Brasher	Rayleigh	Bottcher	Bruggeman	Looyenga	J. M. Sykes
0	0	0	0	0	0	0
1	14.37	16.11	25.67	19.64	22.73	29.70
7	16.96	20.01	29.89	23.78	27.36	35.05
10	18.24	22.07	31.97	25.91	29.71	37.70
16	21.40	27.54	37.17	31.42	35.70	44.22

Os resultados dos gráficos encontram-se na Figura 215 abaixo.

Nota-se que a absorção de água é muito mais acentuada e abrupta nas chapas envelhecidas.

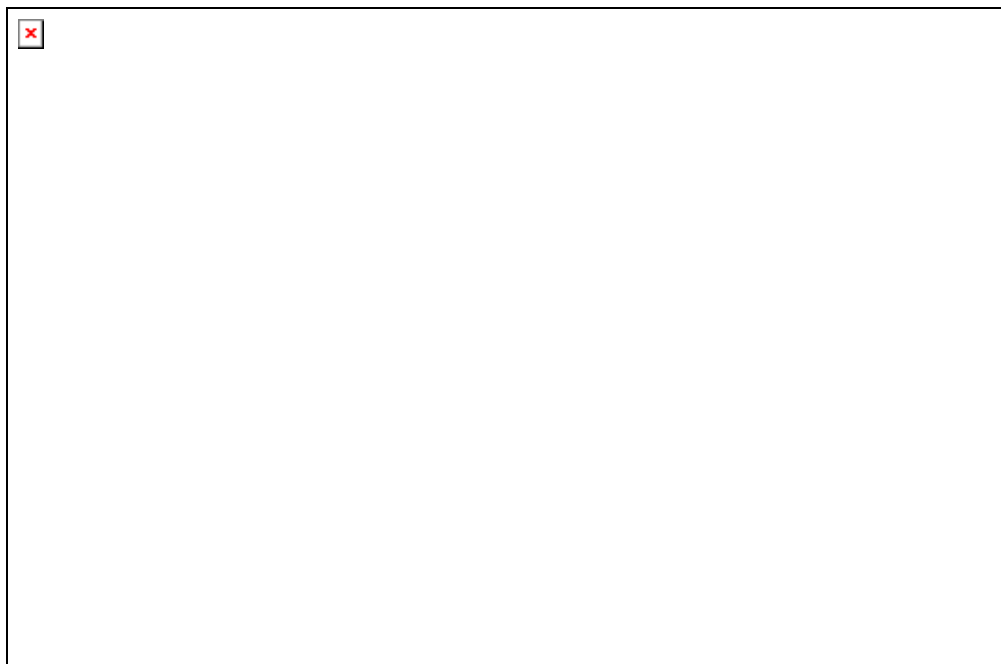


Figura 215 Absorção de água (% em volume) em função do tempo de imersão em solução de NaCl 3,5 %, para o esquema de tintas A, aplicado sobre chapa fina a frio envelhecida.

6.1.3 Chapa Fina a Frio A com T-Bend

Os dados utilizados para o cálculo da absorção estão na Tabela 42 abaixo.

Tabela 42– Dados para o cálculo da absorção de água para a chapa fina a frio A com T-bend.

tempo / dias	CPE	n	espessura / μm	area cm^2	ϵ_R
0	5.75E-09	0.97	25.6	17.27	9.63
1	3.81E-08	0.9	25.6	17.27	63.79
3	4.04E-07	0.9	25.6	17.27	676.38
7	8.70E-06	0.9	25.6	17.27	14565.57
10	1.65E-07	0.9	25.6	17.27	276.24
14	1.60E-07	0.9	25.6	17.27	267.87

Os resultados de absorção obtidos com as equações da Tabela 2 estão na Tabela 43.

Tabela 43 – Resultados da porcentagem de água em volume para a chapa CFF A com T-bend.

tempo / dias	Brasher	Rayleigh	Bottcher	Bruggeman	Looyenga	J. M. Sykes
0	0	0	0	0	0	0
1	43.11	82.19	83.17	82.66	85.36	89.09
3	96.93	271.43	665.39	463.22	303.86	200.34
7	166.90	336.86	13749.16	3634.80	1018.59	344.97
10	76.52	207.91	287.69	249.65	200.36	158.15
14	75.81	205.31	279.77	244.31	197.33	156.70

Os resultados dos gráficos encontram-se na Figura 216 abaixo.

Para as chapas com dobra T-Bend percebe-se que algumas equações apresentaram valores muito elevados de absorção que não podem ser levados em consideração. Novamente a equação de Brasher é a que apresenta os valores mais coerentes, apesar de ainda muito elevados. Nota-se que os valores estão bem mais altos que na chapa plana e na envelhecida em câmara de Q-UV.

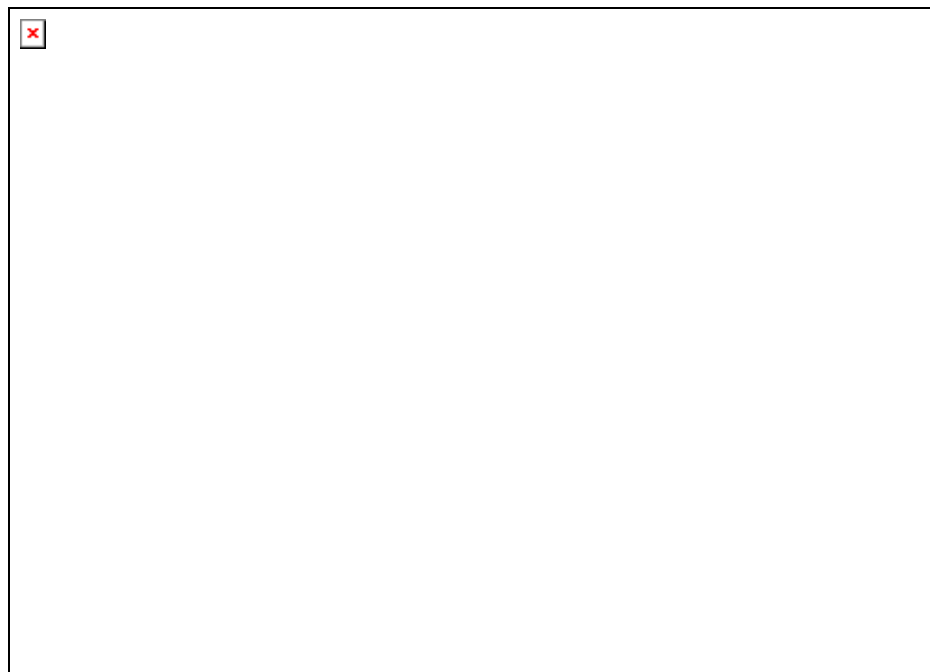


Figura 216 - Absorção de água (% em volume) em função do tempo de imersão em solução de NaCl 3,5 %, para o esquema de tintas A, aplicado sobre chapa fina a frio com T-Bend.

6.2 CHAPA FINA A FRIO B

6.2.1 Chapa Fina a Frio B padrão

Os dados utilizados para o cálculo da absorção estão na Tabela 44 abaixo.

Tabela 44– Dados para o cálculo da absorção de água para a chapa fina a frio B plana.

tempo / dias	CPE	n	espessura / μm	área cm^2	ϵ_R
1	5.60E-09	0.97	24.4	17.27	8.94
8	5.74E-09	0.97	24.4	17.27	9.16
11	6.39E-09	0.97	24.4	17.27	10.20
15	7.10E-09	0.97	24.4	17.27	11.33
18	8.03E-09	0.97	24.4	17.27	12.82
22	8.74E-09	0.97	24.4	17.27	13.95
28	9.40E-09	0.97	24.4	17.27	15.00
31	8.17E-09	0.97	24.4	17.27	13.04
36	1.20E-08	0.97	24.4	17.27	19.15
43	7.90E-09	0.97	24.4	17.27	12.61
47	7.70E-09	0.97	24.4	17.27	12.29
50	7.64E-09	0.97	24.4	17.27	12.19
54	7.70E-09	0.97	24.4	17.27	12.29
79	8.00E-09	0.97	24.4	17.27	12.77

Os resultados de absorção obtidos com as equações da Tabela 2 estão na Tabela 45.

Tabela 45 – Resultados da porcentagem de água em volume para a chapa CFF B plana.

tempo / dias	Brasher	Rayleigh	Bottcher	Bruggeman	Looyenga	J. M. Sykes
1	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
8	0.56	0.44	1.12	0.64	0.77	1.12
11	3.01	2.49	5.81	3.51	4.16	6.01
15	5.41	4.69	10.16	6.44	7.62	10.80
18	8.22	7.54	14.97	10.01	11.82	16.41
22	10.15	9.68	18.15	12.57	14.81	20.26
28	11.81	11.64	20.82	14.85	17.45	23.58
31	8.61	7.96	15.62	10.52	12.42	17.19
36	17.37	19.15	29.53	23.05	26.78	34.69
43	7.84	7.14	14.34	9.52	11.25	15.66
47	7.26	6.53	13.35	8.77	10.37	14.50
50	7.08	6.35	13.05	8.54	10.10	14.14
54	7.26	6.53	13.35	8.77	10.37	14.50
79	8.13	7.45	14.82	9.90	11.69	16.24

Os resultados dos gráficos encontram-se na Figura 217 abaixo.

Percebe-se que as equações também tiveram uma boa correlação para este sistema. Os gráficos diferenciam-se dos encontrados para o sistema A, apresentando valores mais baixos de absorção.



Figura 217- Absorção de água (% em volume) em função do tempo de imersão em solução de NaCl 3,5 %, para o esquema de tintas B, aplicado sobre chapa fina a frio plana.

6.2.2 Chapa Fina a Frio B Envelhecida

Os dados utilizados para o cálculo da absorção estão na Tabela 46 abaixo.

Tabela 46– Dados para o cálculo da absorção de água para a chapa fina a frio B envelhecida.

tempo / dias	CPE	n	espessura / μm	área / cm^2	ϵ_R
0	5.60E-09	0.97	25.6	17.27	9.37554
1	1.31E-08	0.97	25.6	17.27	21.93206
7	1.73E-08	0.97	25.6	17.27	28.96371
10	1.01E-08	0.97	25.6	17.27	16.90945
16	3.30E-08	0.97	25.6	17.27	55.2487

Os resultados de absorção obtidos com as equações da Tabela 2 estão na Tabela 47.

Tabela 47 – Resultados da porcentagem de água em volume para a chapa CFF B envelhecida.

tempo / dias	Brasher	Rayleigh	Bottcher	Bruggeman	Looyenga	J. M. Sykes
0	0	0	0	0	0	0
1	19.37	23.34	33.39	27.26	31.28	39.55
7	25.71	35.06	43.91	38.76	43.60	52.49
10	13.44	14.40	23.88	17.84	20.75	27.45
16	40.43	72.11	74.39	73.19	77.02	82.54

Os resultados dos gráficos encontram-se na Figura 218 abaixo.

Nas amostras envelhecidas já ocorreu o contrário. Os valores encontrados para o sistema B estão maiores que os encontrados para o sistema A, indicando que este sistema sofreu uma maior deterioração quando exposto à luz UV.

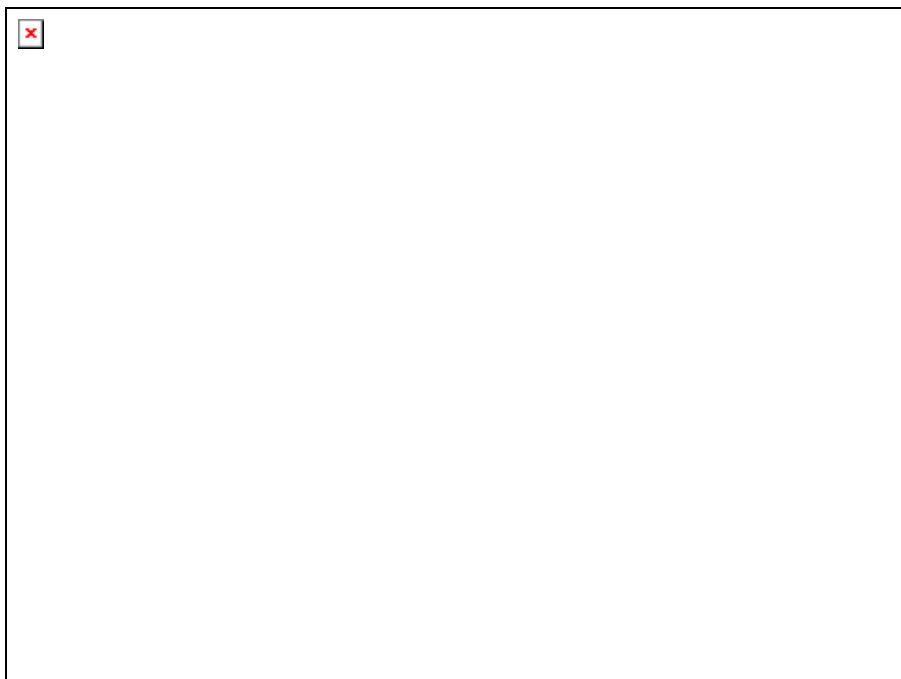


Figura 218- Absorção de água (% em volume) em função do tempo de imersão em solução de NaCl 3,5 %, para o esquema de tintas B, aplicado sobre chapa fina a frio envelhecida.

6.2.3 Chapa Fina a Frio B com T-Bend

Os dados utilizados para o cálculo da absorção estão na Tabela 48 abaixo.

Tabela 48– Dados para o cálculo da absorção de água para a chapa fina a frio B com T-Bend.

Tempo / dias	CPE	n	espessura / μm	área / cm^2	ϵ_R
0	5.60E-09	0.97	25.6	17.27	9.38
1	2.40E-08	0.9	25.6	17.27	40.18
3	2.24E-07	0.9	25.6	17.27	375.02
7	6.30E-08	0.9	25.6	17.27	105.47
10	3.54E-07	0.9	25.6	17.27	592.67
14	3.70E-07	0.9	25.6	17.27	619.46
20	2.80E-07	0.9	25.6	17.27	468.78

Os resultados de absorção obtidos com as equações da Tabela 2 estão na Tabela 49.

Tabela 49 – Resultados da porcentagem de água em volume para a chapa CFF B com T-Bend.

Tempo / dias	Brasher	Rayleigh	Bottcher	Bruggeman	Looyenga	J. M. Sykes
0	0	0	0	0	0	0
1	33.17	52.05	57.84	54.66	59.64	67.72
3	84.09	231.74	380.00	308.12	231.16	171.66
7	55.17	122.56	124.58	123.60	118.52	112.63
10	94.52	262.90	584.64	421.98	285.00	192.96
14	95.53	265.53	609.81	434.90	290.65	195.02
20	89.17	247.81	468.19	359.37	256.39	182.05

Os resultados dos gráficos encontram-se na Figura 219 abaixo.

Novamente os valores encontrados por algumas equações estão muito elevados e não podem ser levados em consideração. Percebe-se que os valores estão um pouco abaixo dos encontrados para o sistema A. Analisando-se os valores obtidos pela equação de Brasher, percebe-se uma saturação do sistema.



Figura 219- Absorção de água (% em volume) em função do tempo de imersão em solução de NaCl 3,5 %, para o esquema de tintas B, aplicado sobre chapa fina a frio com T-Bend.

6.3 CHAPA GALVANIZADA A

6.3.1 Chapa Galvanizada A padrão

Os dados utilizados para o cálculo da absorção estão na Tabela 50 abaixo.

Tabela 50– Dados para o cálculo da absorção de água para a galvanizada A plana.

Tempo / dias	CPE	n	Espessura / μm	Área / cm^2	ϵ_R , filme
1	6.09E-09	0.97	25.8	17.27	10.28
8	7.15E-09	0.97	25.8	17.27	12.06
15	8.20E-09	0.97	25.8	17.27	13.84
18	8.25E-09	0.97	25.8	17.27	13.92
22	8.34E-09	0.97	25.8	17.27	14.07
28	9.90E-09	0.97	25.8	17.27	16.70
31	9.67E-09	0.97	25.8	17.27	16.32
36	8.21E-09	0.97	25.8	17.27	13.85
43	1.18E-08	0.94	25.8	17.27	19.91
47	1.19E-08	0.94	25.8	17.27	20.08
50	1.18E-08	0.94	25.8	17.27	19.91
54	1.25E-08	0.94	25.8	17.27	21.09
79	1.30E-08	0.94	25.8	17.27	21.93
83	1.34E-08	0.94	25.8	17.27	22.61
107	1.45E-08	0.94	25.8	17.27	24.47

Os resultados de absorção obtidos com as equações da Tabela 2 estão na Tabela 51.

Tabela 51 – Resultados da porcentagem de água em volume para a chapa galvanizada A plana.

Tempo / dias	Brasher	Rayleigh	Bottcher	Bruggeman	Looyenga	J. M. Sykes
1	0	0	0	0	0	0
8	3.66	3.56	7.37	4.80	5.58	7.80
15	6.78	7.01	13.22	9.13	10.58	14.46
18	6.92	7.17	13.47	9.32	10.81	14.76
22	7.17	7.47	13.92	9.68	11.21	15.28
28	11.08	12.46	20.82	15.48	17.84	23.62
31	10.54	11.73	19.89	14.66	16.91	22.48
36	6.81	7.04	13.27	9.17	10.63	14.52
43	15.08	18.34	27.65	21.88	25.04	32.15
47	15.27	18.64	27.98	22.20	25.39	32.56
50	15.08	18.34	27.65	21.88	25.04	32.15
54	16.39	20.45	29.88	24.09	27.49	34.95
79	17.29	21.95	31.40	25.64	29.19	36.86
83	17.98	23.13	32.57	26.85	30.52	38.33
107	19.77	26.34	35.66	30.08	34.03	42.17

Os resultados dos gráficos encontram-se na Figura 220 abaixo. Percebe-se a mesma tendência da chapa fina a frio deste sistema somente com valores mais baixos de absorção.

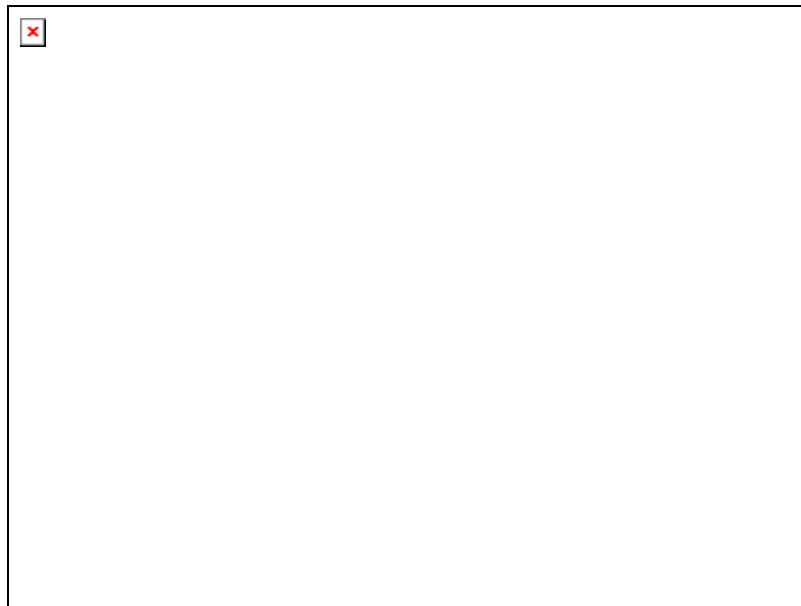


Figura 220- Absorção de água (% em volume) em função do tempo de imersão em solução de NaCl 3,5 %, para o esquema de tintas A, aplicado sobre chapa galvanizada plana.

6.3.2 Chapa Galvanizada A Envelhecida

Os dados utilizados para o cálculo da absorção estão na Tabela 52 abaixo.

Tabela 52– Dados para o cálculo da absorção de água para a galvanizada A envelhecida.

tempo / dias	CPE	n	Espessura / μm	Área / cm^2	$\epsilon_{R, \text{filme}}$
0	6.09E-09	0.97	25.6	17.27	10.21
1	1.45E-08	0.94	25.6	17.27	24.28
7	1.67E-08	0.94	25.6	17.27	27.96
10	1.67E-08	0.94	25.6	17.27	27.96
16	1.65E-08	0.94	25.6	17.27	27.62
21	1.84E-08	0.94	25.6	17.27	30.81
31	1.96E-08	0.94	25.6	17.27	32.81
49	2.23E-08	0.94	25.6	17.27	37.33

Os resultados de absorção obtidos com as equações da Tabela 2 estão na Tabela 53.

Tabela 53 – Resultados da porcentagem de água em volume para a chapa galvanizada A envelhecida.

tempo / dias	Brasher	Rayleigh	Bottcher	Bruggeman	Looyenga	J. M. Sykes
0	0	0	0	0	0	0
1	19.77	26.14	35.51	29.90	33.86	42.01
7	22.99	32.33	41.12	35.98	40.36	48.85
10	22.99	32.33	41.12	35.98	40.36	48.85
16	22.72	31.78	40.63	35.44	39.79	48.27
21	25.20	36.96	45.11	40.42	45.00	53.54
31	26.64	40.14	47.79	43.43	48.10	56.60
49	29.59	47.06	53.52	49.92	54.66	62.85

Os resultados dos gráficos encontram-se na Figura 221 abaixo.

Novamente os valores encontrados para o sistema envelhecido estão mais elevados do que o sistema padrão. Comparando o sistema CFF-A envelhecido e o sistema CZI-A envelhecido, nota-se que o sistema galvanizado apresenta valores menores de absorção.

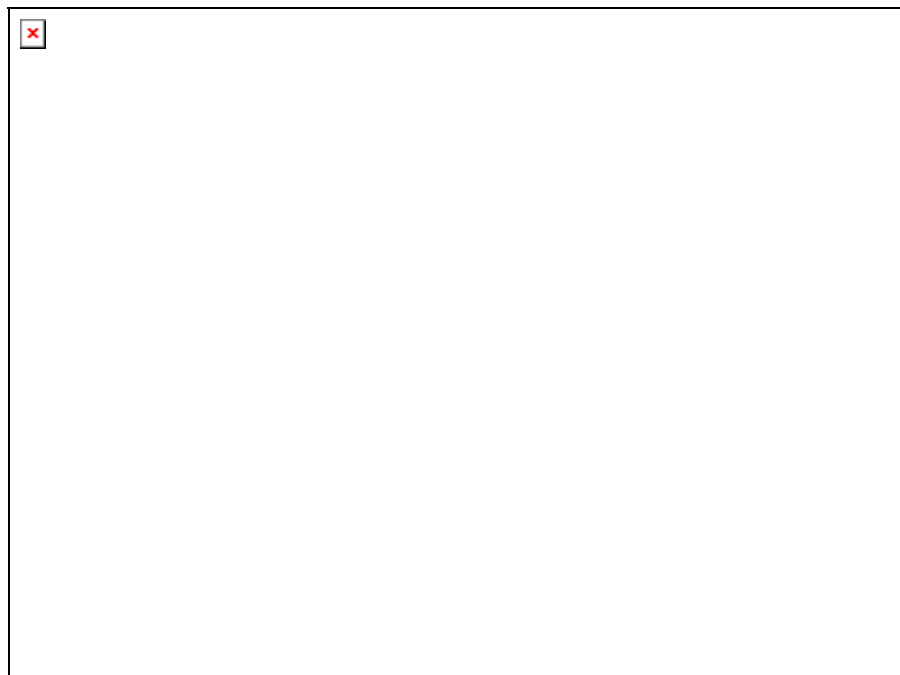


Figura 221- Absorção de água (% em volume) em função do tempo de imersão em solução de NaCl 3,5 %, para o esquema de tintas A, aplicado sobre chapa galvanizada envelhecida.

6.3.3 Chapa Galvanizada A com T-Bend

Os dados utilizados para o cálculo da absorção estão na Tabela 54 abaixo.

Tabela 54– Dados para o cálculo da absorção de água para a galvanizada A com T-Bend.

Tempo / dias	CPE	n	Espessura / μm	Área / cm^2	ϵ_R , filme
0	6.09E-09	0.97	25.6	17.27	10.20
1	3.70E-07	0.94	25.6	17.27	619.46
3	7.46E-07	0.94	25.6	17.27	1248.96
7	6.96E-07	0.94	25.6	17.27	1165.25
10	6.90E-07	0.94	25.6	17.27	1155.20
14	7.97E-07	0.94	25.6	17.27	1334.34
20	9.15E-07	0.94	25.6	17.27	1531.90
23	1.03E-06	0.94	25.6	17.27	1724.43
28	1.07E-06	0.94	25.6	17.27	1791.40
35	1.13E-06	0.94	25.6	17.27	1891.85
39	1.28E-06	0.94	25.6	17.27	2142.98
42	1.17E-06	0.94	25.6	17.27	1958.82
46	1.18E-06	0.94	25.6	17.27	1975.56
77	6.87E-07	0.94	25.6	17.27	1150.18
88	5.43E-07	0.94	25.6	17.27	909.09
109	4.35E-07	0.94	25.6	17.27	728.28

Os resultados de absorção obtidos com as equações da Tabela 2 estão na Tabela 55.

Tabela 55 – Resultados da porcentagem de água em volume para a chapa galvanizada A com T-Bend.

Tempo / dias	Brasher	Rayleigh	Bottcher	Bruggeman	Looyenga	J. M. Sykes
0	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
1	93.61	268.28	616.11	439.39	295.96	198.88
3	109.60	301.90	1214.20	707.18	400.48	232.83
7	108.02	299.27	1134.69	674.81	389.01	229.47
10	107.82	298.93	1125.15	670.88	387.60	229.05
14	111.11	304.28	1295.31	739.44	411.65	236.04
20	114.25	308.86	1482.94	811.54	435.80	242.72
23	116.95	312.41	1665.81	878.84	457.40	248.45
28	117.82	313.48	1729.41	901.65	464.54	250.30
35	119.06	314.95	1824.81	935.33	474.92	252.94
39	121.90	318.07	2063.31	1017.02	499.35	258.98
42	119.86	315.85	1888.41	957.46	481.63	254.63
46	120.05	316.07	1904.31	962.95	483.29	255.04
77	107.72	298.76	1120.38	668.91	386.89	228.84
88	102.36	288.66	891.35	570.47	350.10	217.45
109	97.30	277.49	719.54	490.68	317.96	206.71

Os resultados dos gráficos encontram-se na Figura 222 abaixo. Repete-se o comportamento já analisado nos materiais dobrados.

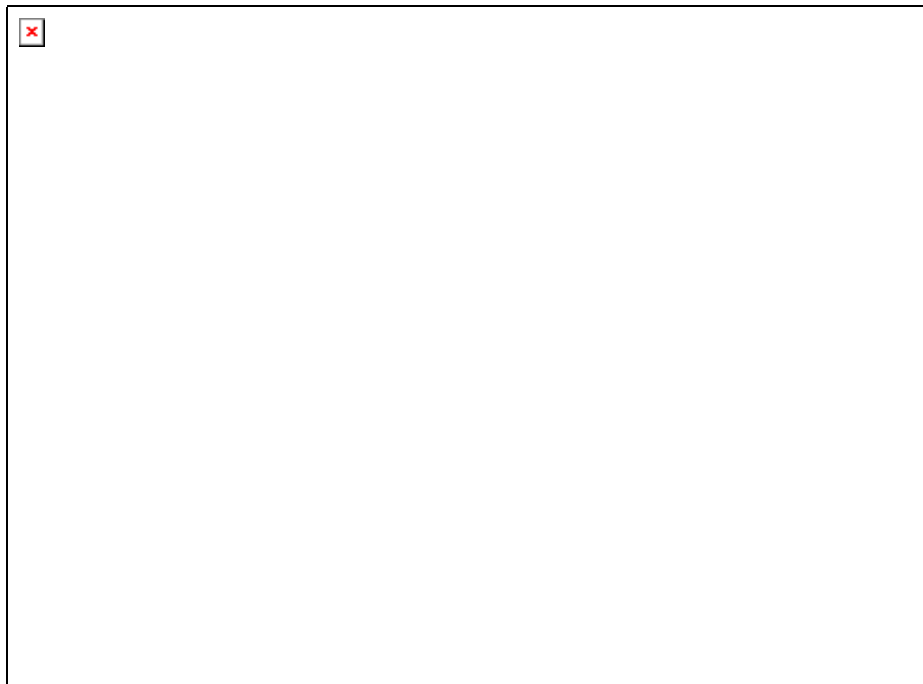


Figura 222- Absorção de água (% em volume) em função do tempo de imersão em solução de NaCl 3,5 %, para o esquema de tintas A, aplicado sobre chapa galvanizada com T-Bend.

6.4 CHAPA GALVANIZADA B

6.4.1 Chapa Galvanizada B padrão

Os dados utilizados para o cálculo da absorção estão na Tabela 56 abaixo.

Tabela 56– Dados para o cálculo da absorção de água para a chapa galvanizada B plana.

Tempo / dias	CPE	n	Espessura / cm	Área / cm ²	ε _R
1	4.85E-09	0.97	23.8	17.27	7.55
8	5.64E-09	0.97	23.8	17.27	8.78
11	5.69E-09	0.97	23.8	17.27	8.86
15	5.80E-09	0.97	23.8	17.27	9.03
18	6.40E-09	0.97	23.8	17.27	9.96
22	6.09E-09	0.97	23.8	17.27	9.48
28	6.94E-09	0.97	23.8	17.27	10.80
31	9.13E-09	0.95	23.8	17.27	14.21
36	9.59E-09	0.95	23.8	17.27	14.93
43	9.27E-09	0.95	23.8	17.27	14.43
47	9.32E-09	0.95	23.8	17.27	14.51
50	9.28E-09	0.95	23.8	17.27	14.44
54	1.01E-08	0.94	23.8	17.27	15.72
79	1.12E-08	0.94	23.8	17.27	17.43
83	1.17E-08	0.94	23.8	17.27	18.21
107	1.27E-08	0.94	23.8	17.27	19.77

Os resultados de absorção obtidos com as equações da Tabela 2 estão na Tabela 57.

Tabela 57 – Resultados da porcentagem de água em volume para a chapa galvanizada B plana.

Tempo / dias	Brasher	Rayleigh	Bottcher	Bruggeman	Looyenga	J. M. Sykes
1	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
8	3.44	2.40	6.28	3.53	4.30	6.38
11	3.64	2.55	6.63	3.74	4.56	6.75
15	4.08	2.88	7.38	4.21	5.12	7.56
18	6.32	4.68	11.12	6.64	8.07	11.72
22	5.19	3.75	9.26	5.40	6.57	9.62
28	8.17	6.28	14.06	8.72	10.57	15.15
31	14.42	12.60	23.34	16.29	19.56	26.74
36	15.54	13.90	24.93	17.75	21.26	28.82
43	14.77	13.00	23.84	16.74	20.08	27.38
47	14.89	13.14	24.01	16.90	20.27	27.61
50	14.79	13.03	23.87	16.77	20.12	27.43
54	16.72	15.33	26.60	19.33	23.08	31.01
79	19.08	18.36	29.90	22.58	26.81	35.38
83	20.07	19.72	31.29	24.01	28.43	37.23
107	21.94	22.40	33.92	26.77	31.52	40.69

Os resultados dos gráficos encontram-se na Figura 223 abaixo. Percebe-se a mesma tendência do sistema A, com valores de absorção bem parecidos.



Figura 223- Absorção de água (% em volume) em função do tempo de imersão em solução de NaCl 3,5 %, para o esquema de tintas B, aplicado sobre chapa galvanizada plana.

6.4.2 Chapa Galvanizada B Envelhecida

Os dados utilizados para o cálculo da absorção estão na Tabela 58 abaixo.

Tabela 58– Dados para o cálculo da absorção de água para a chapa galvanizada B envelhecida.

Tempo / dias	CPE	n	Espessura / cm	Área / cm ²	ϵ_R
0	4.85E-09	0.97	25.6	17.27	8.12
1	1.43E-08	0.94	25.6	17.27	23.94
7	1.68E-08	0.94	25.6	17.27	28.13
10	1.80E-08	0.94	25.6	17.27	30.14
16	1.78E-08	0.94	25.6	17.27	29.80
21	2.98E-08	0.9	25.6	17.27	49.89
31	3.19E-08	0.9	25.6	17.27	53.41

Os resultados de absorção obtidos com as equações da Tabela 2 estão na Tabela 59.

Tabela 59 – Resultados da porcentagem de água em volume para a chapa galvanizada B envelhecida.

Tempo / dias	Brasher	Rayleigh	Bottcher	Bruggeman	Looyenga	J. M. Sykes
0	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
1	24.65	28.58	39.10	32.78	37.82	47.16
7	28.32	35.34	44.83	39.28	44.72	54.19
10	29.89	38.48	47.39	42.24	47.78	57.20
16	29.64	37.96	46.97	41.76	47.28	56.71
21	41.38	66.16	69.57	67.75	72.48	79.19
31	42.94	70.55	73.21	71.81	76.14	82.16

Os resultados dos gráficos encontram-se na Figura 224 abaixo.

Novamente percebe-se que o sistema B sofreu uma maior deterioração à luz UV pois os valores encontrados de absorção estão mais elevados que os do sistema A.

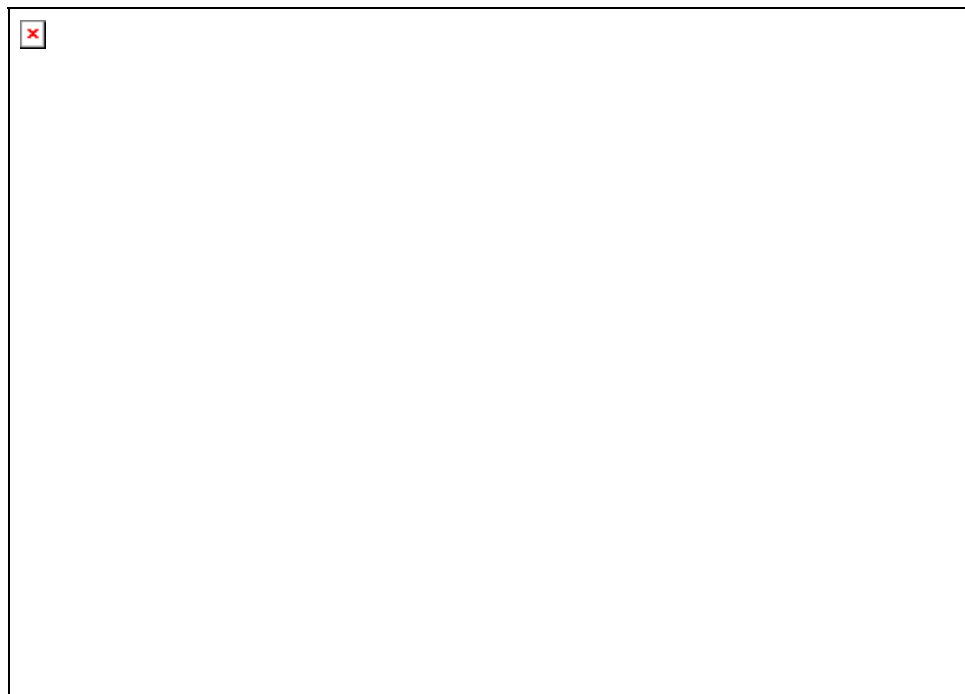


Figura 224- Absorção de água (% em volume) em função do tempo de imersão em solução de NaCl 3,5 %, para o esquema de tintas B, aplicado sobre chapa galvanizada envelhecida.

6.4.3 Chapa Galvanizada B com T-Bend

Os dados utilizados para o cálculo da absorção estão na Tabela 60 abaixo.

Tabela 60– Dados para o cálculo da absorção de água para a chapa galvanizada B com T-Bend.

Tempo / dias	CPE	n	Espessura / μm	Área / cm^2	ϵ_R
0	4.85E-09	0.97	0.00256	17.27	8.12
1	4.09E-08	0.97	0.00256	17.27	68.47
3	1.44E-07	0.97	0.00256	17.27	241.09
7	2.46E-07	0.97	0.00256	17.27	411.85
10	1.49E-07	0.97	0.00256	17.27	249.46
14	1.53E-07	0.97	0.00256	17.27	256.15
20	1.50E-07	0.97	0.00256	17.27	251.13
23	1.71E-07	0.97	0.00256	17.27	286.29
28	1.97E-07	0.97	0.00256	17.27	329.82
35	2.33E-07	0.97	0.00256	17.27	390.09
39	1.92E-07	0.97	0.00256	17.27	321.45
42	1.99E-07	0.97	0.00256	17.27	333.17
46	2.02E-07	0.97	0.00256	17.27	338.19
77	2.38E-07	0.97	0.00256	17.27	398.46
88	2.09E-07	0.97	0.00256	17.27	349.91
109	2.84E-07	0.97	0.00256	17.27	475.47

Os resultados de absorção obtidos com as equações da Tabela 2 estão na Tabela 61.

Tabela 61 – Resultados da porcentagem de água em volume para a chapa galvanizada B com T-Bend.

Tempo / dias	Brasher	Rayleigh	Bottcher	Bruggeman	Looyenga	J. M. Sykes
0	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
1	48.60	87.84	88.35	88.09	90.25	93.00
3	77.29	193.44	250.70	223.51	182.73	147.90
7	89.50	235.27	408.73	324.03	235.47	171.25
10	78.07	196.30	258.46	228.92	185.82	149.39
14	78.67	198.51	264.67	233.21	188.24	150.54
20	78.22	196.86	260.02	230.00	186.43	149.68
23	81.21	207.62	292.59	252.02	198.64	155.39
28	84.44	218.81	332.88	278.03	212.45	161.57
35	88.26	231.38	388.61	312.16	229.68	168.89
39	83.85	216.81	325.13	273.12	209.89	160.44
42	84.67	219.59	335.98	279.98	213.46	162.01
46	85.01	220.74	340.62	282.89	214.96	162.66
77	88.75	232.91	396.35	316.75	231.94	169.81
88	85.78	223.33	351.46	289.63	218.41	164.15
109	92.77	245.11	467.50	357.55	251.29	177.52

Os resultados dos gráficos encontram-se na Figura 225 abaixo. Repete-se o comportamento das chapas dobradas. Nas galvanizadas fica mais claro ainda pela equação de Brasher a estabilização da absorção de água.

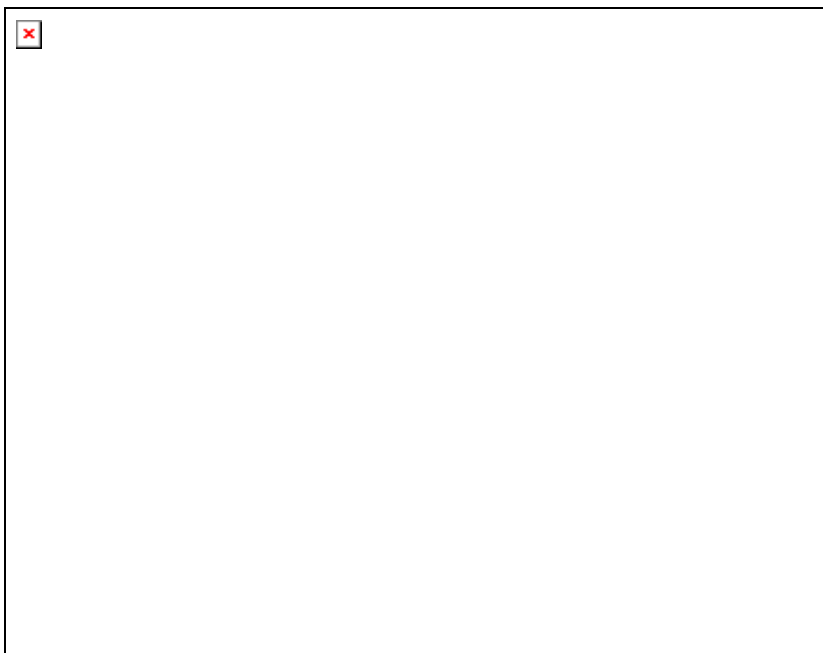


Figura 225- Absorção de água (% em volume) em função do tempo de imersão em solução de NaCl 3,5 %, para o esquema de tintas B, aplicado sobre chapa galvanizada com T-Bend.

6.5 RESULTADO DO COEFICIENTE DE ABSORÇÃO

Com os resultados obtidos no cálculo da absorção de água versus $t^{1/2}$ obteve-se a tabela abaixo utilizando a Equação 70, onde são apresentados os valores do coeficiente de difusão para os esquema analisados neste trabalho. Como já foi dito este valor é uma aproximação mas muito útil para classificar sistemas de pintura.

Tabela 62 Valores de D_{ap} obtidos a partir dos gráficos de fração de água em volume vs. $t^{1/2}$.

Substrato	L / μm	
		21
		8.5
		7.5
		22
		9
		7.5
		19
		8.5
		7
		21
		7
		6

ão baixos, i
l fina a frio o
locados em
na chapa
ando dobrac
as galvaniza
na B para a
alor um pouc

entadas algu

inalisar a Re
enta uma m
ficos da fra
her, que é a

itos de aço e
tipos de sub
esultado da
absorção de

padrão, envel

Figura 227 - Absorção de água (% em volume) em função do tempo de imersão em solução de NaCl 3,5 %, para o esquema de tintas A em chapa fina a frio e galvanizada.

A primeira coisa que nota-se nos gráficos é que fica evidente a grande diferença entre a chapa padrão (plana), a envelhecida e a com dobra T-Bend.

Por esta análise fica claro que a chapa dobrada em T-Bend por mais que não apresente trincas aparentes, possui micro-trincas ou “buracos”⁽¹⁾, que proporcionam a entrada de água, oxigênio e íons, danificando o revestimento. Estes “buracos” às vezes só aparecem após a imersão da chapa e são devidos a redução da interação polímero/pigmento causada pela elongação do material ⁽¹⁾. Esta conformação também causa um aumento da rugosidade da superfície da tinta que absorve mais água. Isto está de acordo com alguns trabalhos já publicados onde percebeu-se que quanto maior o alongamento (severidade da dobra) mais comprometido fica o revestimento ^(1,2,34).

Também fica evidente a deterioração sofrida pelo revestimento quando exposto à luz UV, que além de mudar a cor e brilho da chapa também afeta suas propriedades protetivas (diminui a resistência e aumenta a absorção de água)^(25,33). Possivelmente porque a radiação UV quebra as cadeias poliméricas, gerando mais grupos polares como aldeídos, cetonas, ácidos, etc., com maior facilidade de retenção de água.

Como foi escolhida a luz UV-B a fim de deteriorar mais o revestimento não pode-se concluir muito a respeito da exposição destes painéis ao ambiente natural. Novos testes devem ser feitos, inclusive utilizando a luz UV-A.

Como pode ser visto, a resistência para a chapa padrão (plana) apresenta uma diferenciação entre os tipos de substrato, sendo que a chapa fina a frio apresenta uma queda maior indicando uma maior deterioração. Esta diferenciação não é perceptível para os sistemas envelhecido e dobrado. Talvez pelo reduzido número de medidas feitas na chapa sem revestimento ou pelo avançado estado de deterioração nestas chapas. No gráfico de absorção de água os valores encontrados para a chapa fina a frio e galvanizada estão bem próximos, mesmo para a chapa plana.

Na Fig.228 estão os resultados da resistência para o sistema B. Na Fig. 229 estão os resultados da absorção de água. Também nota-se claramente a diferença entre as chapas padrão, envelhecida e com dobra T-Bend.

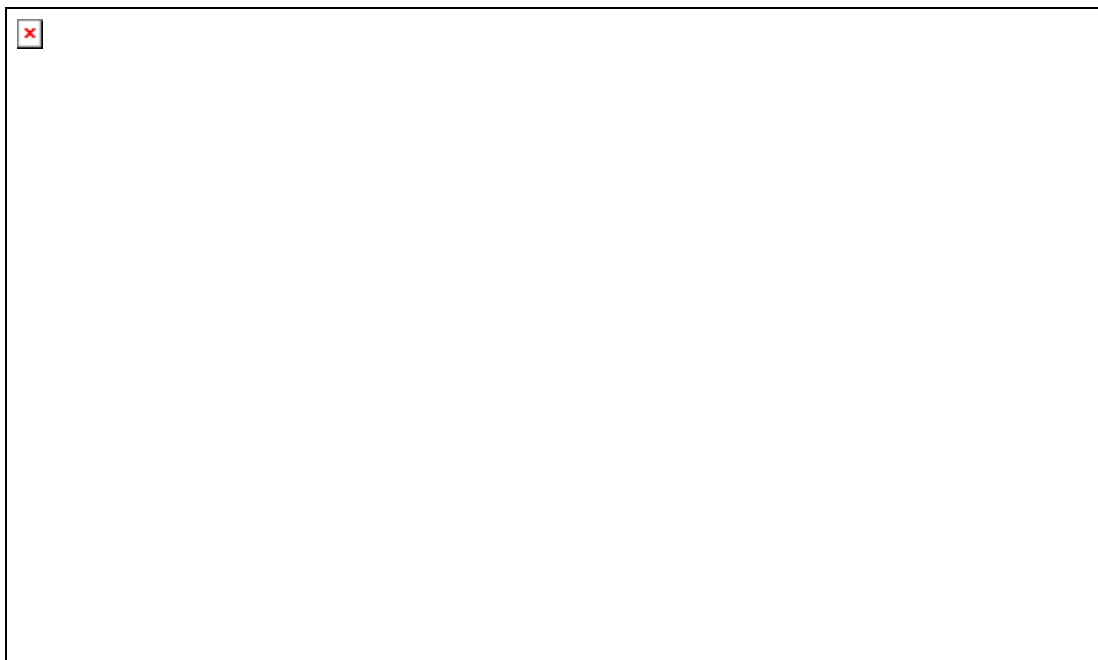


Figura 228 – Resistência do filme para as chapas padrão, envelhecidas e dobradas do sistema B.

Figura 229 - Absorção de água (% em volume) em função do tempo de imersão em solução de NaCl 3,5 %, para o esquema de tintas B, em chapa fina a frio e galvanizada.

Aqui não percebe-se a diferenciação entre os substratos no gráfico da resistência nem para a chapa padrão.

A próxima análise será feita comparando-se os sistemas de pintura para o mesmo tipo de substrato: Os resultados encontrados na caracterização das tintas ou até mesmo das chapas indicaram que os dois sistemas são muito parecidos. Com relação a espessura do sistema, ambos apresentam a mesma espessura final, apesar do sistema B apresentar uma camada de “primer” mais alta e o sistema A possuir uma camada de acabamento maior. Nos ensaios de caracterização após o envelhecimento ambos apresentaram a mesma degradação.

A Fig. 230 apresenta os resultados da resistência do filme obtidos para a chapa fina a frio e a Fig. 231 os resultados de absorção de água.

Figura 230 – Resistência do filme para a chapa do sistema A e B aplicadas em Fina a Frio.



Comparando-se os sistemas de pintura, percebe-se no caso da chapa fina a frio, que para a chapa padrão (plana) o sistema B teve um desempenho melhor, pois sua resistência começa a decair após a do sistema A e mesmo ao final do teste seu valor mantém-se acima da do sistema A. Para a resistência cair abaixo do valor limite demorou aproximadamente 30 dias para o sistema A enquanto que para o sistema B foi de aproximadamente 43 dias. Isto está coerente com o resultado do teste de “Salt Spray”, onde a chapa fina a frio do sistema B apresentou um menor empolamento se comparado com o sistema A. Também está coerente com o gráfico da absorção onde após 40 dias o sistema A apresenta uma absorção maior de água.

Para a chapa envelhecida ocorreu o contrário, o valor da resistência para o sistema B está bem mais baixo que para o sistema A indicando que o sistema B sofreu uma maior deterioração com a exposição a luz UV. O mesmo acontece no gráfico de absorção de água.

Para as chapas dobradas também nota-se que o sistema B sofreu uma maior deterioração pois os valores da resistência estão abaixo dos obtidos para o sistema A. No gráfico de absorção percebe-se uma maior absorção para o sistema A.

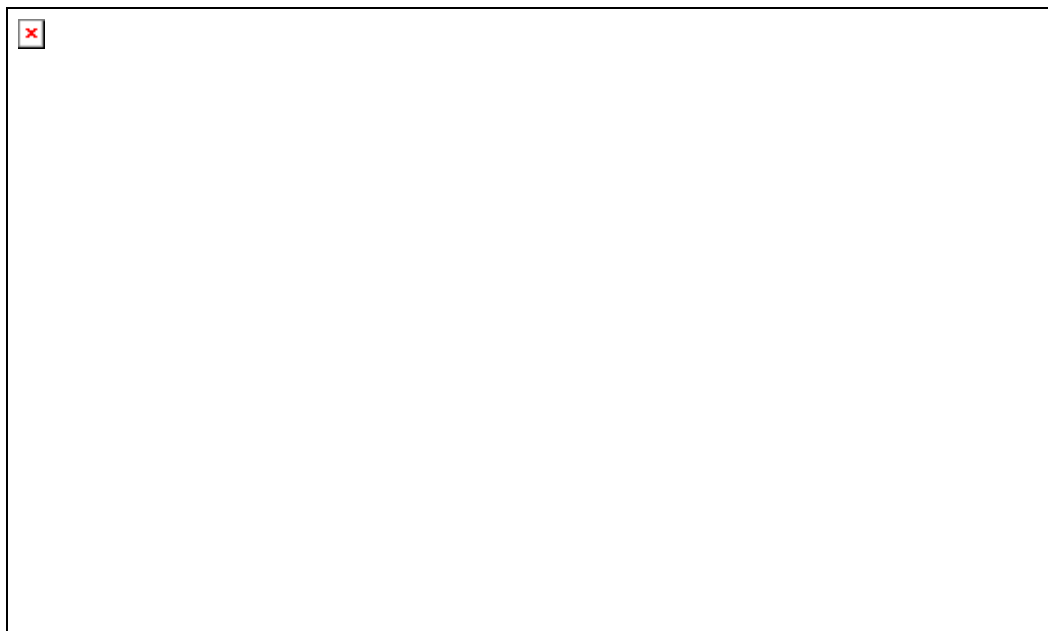


Figura 232 – Resistência do filme para os sistemas A e B aplicados em chapas galvanizadas.

Figura 233 - Absorção de água (% em volume) em função do tempo de imersão em solução de NaCl 3,5 %, para os sistemas A e B aplicados em chapa galvanizada.

Para as chapas galvanizadas não percebe-se uma diferenciação entre os sistemas A e B nem para a chapa padrão (plana), nem para as envelhecidas ou dobradas.

Aparentemente parece que o sistema B tem um desempenho melhor nas chapas galvanizadas do que nas chapas finas a frio. Talvez isto se deva ao fato que nas chapas finas a frio é utilizado fosfato de ferro e nas chapas galvanizadas o fosfato de zinco. Estudos comprovam que o fosfato de ferro possui uma camada mais porosa e mais sujeita ao desprendimento que o fosfato de zinco ⁽³⁹⁾. Alguns “primers” são recomendados somente para um determinado tipo de pré-tratamento.

8 CONCLUSÃO

Ao término do trabalho pode-se concluir que:

- A degradação foto-oxidativa influencia e muito as propriedades protetivas do revestimento, tornando o revestimento mais suscetível à corrosão.
- A deformação mecânica também influencia nestas propriedades principalmente para a severidade da dobra utilizada em “Coil Coating” apesar de não se visualizar nenhuma degradação da tinta.

Também observou-se que:

- O substrato tem papel fundamental na proteção do sistema; as chapas finas a frio se deterioram muito mais cedo que as galvanizadas.
- Através da Espectroscopia de Impedância Eletroquímica pode-se diferenciar um sistema de pintura do outro.
- Observou-se que o sistema B apesar de proteger melhor o substrato fina a frio, deteriorou-se mais quando exposto ao envelhecimento.
- As equações utilizadas para o cálculo da absorção de água apresentaram comportamentos parecidos sendo a de Brasher a que apresentou menores valores de absorção.
- A absorção calculada para as chapas com dobra T-Bend apresentou valores muito elevados que foram desconsiderados.
- Diversos autores têm verificado diferenças na permeabilidade entre filmes livres e filmes aplicados ^[91,92]. Alguns destes autores relacionam este fato à perda de aderência do filme nas condições de alta umidade e à perda da sua capacidade de proteção.

9. TRABALHOS FUTUROS

A maior dificuldade encontrada neste trabalho foi na parte experimental pois todos os corpos de prova tiveram que ser preparados em laboratório. Uma sugestão para trabalho futuro é o de se utilizar chapas da própria linha de “Coil Coating” da CSN , que já entrou em operação em agosto/2003. Isto diminuiria com certeza as variações decorrentes do processo de preparação, pois são muitos os fatores que influenciam na chapa pré-pintada.

Outro trabalho interessante seria a comparação do sistema de “Coil Coating” com o sistema a pó hoje ainda muito utilizado no Brasil.

Também tem o substrato Galvalume que não foi analisado neste trabalho. Devido a alta performance do Galvalume frente ao galvanizado pode-se utilizar uma camada mais baixa de revestimento no Galvalume do que a comumente utilizada, melhorando seu custo/benefício.

Para melhorar a análise feita sobre o envelhecimento pode-se variar o tempo de exposição à Câmara de Q-UV e utilizar também a luz UV-A que degrada menos a resina e determinar a partir de quanto tempo de exposição que esta degradação começa a ocorrer na chapa.

Para uma melhor caracterização e diferenciação entre os sistemas utilizados em “Coil Coating” pode-se avaliar os filmes livres para verificar o transporte de água, íons e oxigênio e também a absorção de água pelo filme

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] A.C.BASTOS; A.M.P.SIMÕES; *Effect of uniaxial strain on the protective properties of coil-coatings*. **Progress in Organic Coatings** 46 , 2003, pp.220-227.
- [2] F.DEFLORIAN, L. FEDRIZZI, S. ROSSI , *Effects of mechanical deformation on the protetion properties of coil coating products* , **Corrosion Science** vol.42, pp. 1283-1301, 2000
- [3] O. FERRAZ, E. CAVALCANTI AND A.R. DI SARLI; *The characterization of protective properties for some naval steel/polymeric coating/3% NaCl solution system by EIS and visual assessment*; **Corrosion Science**, vol37, nº 8, pp.1267-1280, 1995
- [4] L.LORI, A.TAMBA, F. DEFLORIAN, L.FEDRIZZI, P.L.BONORA ; *Stainless steel as new substrate for coil coating*; **Progress in Organic Coatings**, vol 27 , pp.17-23 , 1996.
- [5] E.P.M. VAN WESTING, G.M. FERRARI AND J.H.W. DE WIT ; *The Determinations of Coating Performance with Impedance Measurements – I. Coating Polymer Properties*; **Corrosion Science**, Vol.34, nº 9,pp.1511-1530, 1993;
- [6] J.M.McINTYRE, H.Q.PHAM ; *Electrochemical impedance spectroscopy; a tool for organic coatings optimizations*; **Progress in Organic Coatings**, vol27, pp.201-207 , 1996.
- [7] M.DELUCCHI, A.BARBUCCI, G.CERISOLA ; *Optimization of coil coating systems by means of electrochemical impedance spectroscopy*; **Electrochemical Acta**, vol 44, pp.4297-4305, 1999.
- [8] F.DEFLORIAN, L.FEDIZZI, S.ROSSI, P.L.BONORA ; *Organic coating capacitance measurements by EIS : ideal and actual trends*; **Electrochemical Acta**, vol.44, pp.4242-4249, 1999.
- [9] A.BARBUCCI, M.DELUCCHI, G. GERISOLA; *Study of chromate-free pretreatments and primers for the protection of galvanized steel sheets*; **Progress in Organic Coatings**, vol.33, pp.131-138 , 1998.

- [10] D.M.SANTAGATA, P.R.SERÉ, C.I.ELSNER, A.R. DI SARLI; *Evaluation of the surface treatment effect on the corrosion performance of paint coated carbon steel*; **Progress in Organic Coatings**, vol.33 , pp.44-54 , 1998
- [11] L.FREDIZZI, F. DEFLORIAN, G. BONI, P.L.BONORA, E. PASINI; *EIS study of environmentally friendly coil coating performances*; **Progress Organic Coatings**, vol. 29, pp.89-96 , 1996.
- [12] J. E. O. MAYNE; *The mechanism of the protection by organic coatings*, **Trans. Inst. Metal Finishing**, 41 (1964) 121 – 126.
- [13] C. V. D'ALKAINE, A. C. RUVOLO FILHO, N. BOCCHI, S. R. BIAGGIO ROCHA; *Corrosão e proteção. Pinturas Industriais*, publicação da Universidade Federal de São Carlos, (1988).
- [14] R. FERNÁNDEZ PRINI, H. CORTI; *Protective organic coatings: membrane properties and performance*, **Progress in Organic Coatings**, 10 (1982) 5 – 33.
- [15] D. GREENFIELD, D. SCANTELURY; *The protective coatings on steel: a review*, **Journal of Corrosion Science and Engineering**, 3 (2000) paper 5.
- [16] P. J. GAY; *Blistering of paint films on metal*, **JOCCA**, 32(352) (1949) 488 – 498.
- [17] J. E. O. MAYNE; *The Blistering of Paint Film. Part II Blistering in the Presence of Corrosion*, **JOCCA**, 31(12) (1950) 538 – 547.
- [18] H. LEIDHEISER JR.; *Cathodic delamination of polybutadiene from steel - A review*, **J. Adhes. Sci. Tech.**, 1(1) (1987) 79 – 98.
- [19] D. Y. PERERA; *Physical ageing of organic coatings*, **Progress in Organic Coatings**, 47(1) (2003) 61 – 76.
- [20] M. STRATMANN, A. LENG, W. FÜRBETH, H. STRECKEL, H. GEHMECKER, K. H. GROBE-BRINKHAUS; *The scanning Kelvin probe; a new technique for the in situ analysis of the delamination of organic coatings*, **Progress in Organic Coatings**, 27(1-4) (1996) 261 – 267.
- [21] D. H. VAN DER WEIJDE, E. P. M. VAN WESTING, J. H. W. DE WIT; *Electrochemical techniques for delamination studies*, **Corrosion Science**, 36(4) (1994) 643 – 652.
- [22] H. LEIDHEISER JR., W. WANG, L. IGETOFT; *The mechanism for the cathodic delamination of organic coatings from a metal surface*, **Progress in Organic Coatings**, 11(1) (1983) 19 – 40.

- [23] A. J. SOMMER, H. LEIDHEISER JR.; *Effect of alkali metal hydroxides on the dissolution of a zinc phosphate conversion coating on steel and pertinence to cathodic delamination*, **Corrosion**, 43(11) (1987) 661 – 665.
- [24] G.P.Bierwagen; *The science of durability of organic coatings: a foreword*, **Progress in Organic Coatings**, 15 (1987) 179-195.
- [25] Dan Y. Perera; *Physical ageing of organic coatings*; **Progress in Organic Coatings**, 47 (2003) 61-76.
- [26] Boletim Técnico – LU-8160 , Q-Panel
- [27] Boletim Técnico – LU-0822 , Q-Panel
- [28] Jacques Sampers; *Importance of weathering factors other than UV radiation and temperature in outdoor exposure* , **Polymer Degradation and Stability** , 76 (2002) 455- 465.
- [29] S.Schlick, K.Kruczala, M.V. Motyakin, J.L. Gerlock, *Spectral profiling of radicals in polymer degradation based on electron spin resonance imaging (ESRI)*; **Polymer Degradation and Stability**, 73 (2001) 471-475.
- [30] J.L.Gerlock, T.J. Prates, S.L. Kaberline, J.E. de Vries; *Assessment of photooxidation in multi-layer coating systems by time-of-flight secondary ion mass spectrometry*; **Polymer Degradation and Stability**, 47 (1995) 405-411.
- [31] D.F. Mielewski, D.R. Bauer, J.L.Gerlock; *Determination of hydroperoxide concentrations in cross-linked polymer coatings containing hindered amine light stabilizers*, **Polymer Degradation and Stability** , 41 (1993) 323-331.
- [32] R.D.Bauer, D.F. Mielewski, J.L. Gerlock; *Photooxidation kinetics in crosslinked polymer coatings*; **Polymer Degradation and Stability**, 38 (1992) 57-67
- [33] H.Ochs, J.Vogelsang, G.Meyer, *Enhanced surface roughness of organic coatings due to UV-degradation: an unknown source of EIS-artifacts*, **Progress in Organic Coatings**, 46 (2003) 182-190.
- [34] V.Lavaert, P.Praet, M.Moors, E. Wettinck, B.Verhegghe, *Quality assessment of a mechanically deformed silicon polyester coated galvanised steel system*; **Progress in Organic Coatings**; 39 (2000) 157-165.
- [35] Misurelli J.C.E.; et al, **39º Seminário de Laminação Processos e Produtos Laminados e Revestidos** ;*Linha de Pintura Contínua da CISA CSN*; 2002.
- [36] FREEMAN, D.B. *Phosphating and metal pre-treatment – A guide to modern processes and practice*; **Industrial Press Inc.**, 1º ed., NY- 1929;

- [37] R.A. DICKIE ; *Paint Adhesion, Corrosion Protection, and Interfacial Chemistry*; **Progress in Organic Coatings**, vol 25, pp.3-32, 1994.
- [38] ZEBHOUR PANOSSIAN, NEUSVALDO LIRA DE ALMEIDA, *FOSFATIZAÇÃO*; **ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE METALURGIA E MATERIAIS**, 2002.
- [39] N.TANG, W.J.VAN OOIJ, G.GORECKI; *Comparative EIS study of pretreatment performance in coated metals*; **Progress in Organic Coatings**, vol.30 , pp.255-263 , 1997.
- [40] M.SCHMITHEIMER; *Basic resins for coil coatings*; **European Coatings Journal** 9, 1998.
- [41] E.P.M. VAN WESTING, G.M. FERRARI AND J.H.W. DE WIT ; *The Determinations of Coating Performance with Impedance Measurements –II. Water Uptake Coatings*; **Corrosion Science**, Vol.36, nº 6,pp.957-977, 1994;
- [42] E.P.M. VAN WESTING, G.M. FERRARI AND J.H.W. DE WIT ; *The Determinations of Coating Performance with Impedance Measurements –III. In Situ Determination of Loss of Adhesion*; **Corrosion Science**, Vol.36, nº 6,pp.979-994, 1994;
- [43] F.MANSFELD, H.XIAO, L.T. HAN, C.C. LEE; *Electrochemical impedance and noise data for polymer coated steel exposed at remote marine test sites*; **Progress in Organic Coatings**, vol.30 pp.89-100 , 1997
- [44] C.G.OLIVEIRA; M.G.S. FERREIRA ; *Hanking high-quality paint systems using EIS. Part I :intact coatings*; **Corrosion Science** , vol.45, pp.123-138 , 2003.
- [45] C.G.OLIVEIRA; M.G.S. FERREIRA ; *Hanking high-quality paint systems using EIS. Part II : defective coatings*; **Corrosion Science** , vol.45, pp.139-147 ; 2003.
- [46] U.RAMMELT AND G. REINHARD; *Application of electrochemical impedance spectroscopy for characterizing the corrosion-protective performance of organic coatings on metals*; **Progress in Organic Coatings**, vol 21, pp.205-226, 1992.
- [47] A. AMIRUDIN, D. THIERRY; *Application of eletrochemical impedance spectroscopy to study the degradation of polymer-coated metals*; **Progress in Organic Coatings**, vol 36 , pp.1-28, 1995
- [48] G.GRUNDMEIER, W.SCHMIDT, M.STRATMANN; *Proteção Anticorrosiva por revestimentos orgânicos: mecanismos eletroquímicos e novos métodos de investigação*; **Eletrochimica Acta** 45; 2000 ; pp.2515-2533.

- [49] I.DEHRI , M. ERBIL; *The Effect of Relative Humidity on the Atmospheric corrosion of Defective Organic Coating Materials: an EIS study with a new approach*, **Corrosion Science**, vol. 42, pp.969-978 , 2000
- [50] M.KENDING, S.JEANJAQUET, R.BROWN AND F. THOMAS; *Rapid Electrochemical Assessment of Paint*; **Journal of Coating Technology**; vol. 68, nº 863, 1996.
- [51] A.S.L. CASTELA, A.M. SIMÕES, *Assessment of water uptake in coil coatings by capacitance measurements*; **Progress in Organic Coatings** 46; 2003; pp.55-61.
- [52] A.S.L. CASTELA, A.M. SIMÕES, M.G.S. FERREIRA, *EIS evaluation of attached and free polymer* , **Progress in Organic Coatings**, vol.38, pp.1- 7 , 2000
- [53] K. BONNEL, C. LE PEN, N. PEBERE , *EIS characterization of protective coating on aluminium alloys*, **Eletrochemical Acta** vol. 44, pp.4259 –4267, 1999.
- [54] B. Tareev; “Physics of dielectric materials”, editora MIR, Moscou, (1975) 116 – 130.
- [55] C. C. Ku, R. Liepins; “*Electrical properties of polymers. Chemical principles*”, editora Hanser Publishers, Munich, (1987).
- [56] K. Lichtenecker, K. Rother; “*Die Herleitung des logarithmischen Mischungsgesetzes als allgemeinen Prinzipien der stationären Stromung*”, *Physik. Zeitschr.*, 32 (1931) 255 – 260.
- [57] E. Tuncer, Y. V. Serdyuk, S. M. Gubanski; “*Dielectric mixtures: electrical properties and modeling*”, IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, 9(5) (2002) 809 – 828.
- [58] T. Szauer; “*Electrical and electrochemical resistances for the evaluation of protective nonmetallic coatings*”, **Progress in Organic Coatings**, 10 (1982) 157 – 170.
- [59] T. Szauer; “*Impedance measurements for the evaluation of protective nonmetallic coatings*”, **Progress in Organic Coatings**, 10 (1982) 171 – 163.
- [60] F. M. Geenen, J. H. W. De Wit, E. P. M. Van Westing; “*An impedance spectroscopy study of the degradation mechanism for a model epoxy coating on mild steel*”, **Progress in Organic Coatings**, 18 (1990) 299 – 312.
- [61] G. W. Walter; “*The application of impedance spectroscopy to study the uptake of sodium chloride solution in painted metals*”, **Corrosion Science**, 32(10) (1991) 1041 – 1058.

- [62] G. W. Walter, D. N. Nguyen, M. A. D. Madjirasinghe; "*Impedance analysis method for painted and unpainted metals*", **Electrochimica Acta**, 37(2) (1992) 245 – 262.
- [63] J. Kittel, N. Celati, M. Keddam, H. Takenouti; "*New methods for the study of organic coatings by EIS. New insights into attached and free films*", **Progress in Organic Coatings**, 41 (2001) 93 – 98.
- [64] D. B. Mitton, S. L. Wallace, N. J. Cantini, F. Bellucci, G. E. Thompson, N. Eliaz, R. M. Latanision; "*The Correlation Between Substrate Mass Loss and Electrochemical Impedance Spectroscopy Data for a Polymer-Coated Metal*", **Journal of The Electrochemical Society**, 149 (2002) B265 – B271.
- [65] Koji Asami; "*Characterization of heterogeneous systems by dielectric spectroscopy*", **Progress in Polymer Science**, 27 (2002) 1617 – 1659.
- [66] J. Kittel, N. Celati, M. Keddam, H. Takenouti; "*Influence of the coating–substrate interactions on the corrosion protection: characterisation by impedance spectroscopy of the inner and outer parts of a coating*", **Progress in Organic Coatings**, 46 (2003) 135 – 147.
- [67] C. Perez, A. Collazo, M. Izquierdo, P. Merino, X. R. Nóvoa; "*Characterization of the barrier properties of different Saint systems. Part II. Non-ideal diffusion and water uptake kinetics*", **Progress in Organic Coatings**, 37 (1999) 169 - 177.
- [68] M. M. Wind, H. J. W. Lenderink; "*A capacitance study of pseudo-fickian diffusion in glassy polymer coatings*", **Progress in Organic Coatings**, 28 (1996) 239 – 250.
- [69] A. S. Castela, A. M. Simões; "*An impedance model for the estimation of water absorption in organic coatings. Part I: A linear dielectric mixture equation*", **Corrosion Science**, 45 (2003) 1631 – 1646.
- [70] S. Duval, M. Keddam, M. Sfaira, A. Sghiri, H. Takenouti; "*Electrochemical Impedance Spectroscopy of Epoxy-Vinyl Coating in Aqueous Medium Analyzed by Dipolar Relaxation of Polymer*", **Journal of The Electrochemical Society**, **149** (2002) B520 – B529.
- [71] F. Bellucci, L. Nicodemo; "*Water transport in organic coatings*", **Corrosion (NACE)**, 49 (1993) 235 – 247.

- [72] A. S. Castela, A. M. Simões; “*An impedance model for the estimation of water absorption in organic coatings. Part II: A complex equation of mixture*”, **Corrosion Science**, 45 (2003) 1647 – 1660.
- [73] K. S. Cole, R. H. Cole; “*Dispersion and absorption in dielectrics. I. Alternating current characteristics*”, **J. Chem. Phys.**, 9 (1941) 341 – 351.
- [74] J. M. Sykes; “*A variant of the Brasher – Kingsbury equation*”, **Corrosion Science**, 46 (2004) 515 – 517.
- [75] T. Alfrey Jr., E. F. Gurnee, W. G. Lloyd; **J. Polymer Sci., Part C** 12, (1966) 249.
- [76] J. Crank; “*The Mathematics Of Diffusion*”, Oxford University Press, London (1967).
- [77] E. P. M. Van Westing, G. M. Ferrari, J. H. W. De Wit; “The determination of coating performance with impedance measurements – II. Water uptake of coatings”, *Corrosion Science*, 36(6) (1994) 957 – 977.
- [78] **ABRAFATI**; *Tintas e Vernizes; vol II*; edição, 1995.
- [79] MATHOT, VINCENT B.F.; *Calorimetry and Thermal Analysis of Polymers*; Editora Hanser/Gardner Publications; Cincinnati, USA, 1994.
- [80] ASTM D4138/01 – Standard Test Methods for Measurement of Dry Film Thickness of Protective Coating Systems by Destructive Means.
- [81] ASTM D2244/02 – Standard Test Method for Calculation of color Differences From Instrumentally Measured Color Coordinates.
- [82] ASTM D523/99 – Standard Test Method for Specular Gloss
- [83] ASTM D2794/99 – Standard Test Method for Resistance of Organic Coating to the Effects of Rapid Deformation (Impact).
- [84] ASTM D5402/99 – Standard Practice for Assessing the Solvent Resistance of Organic Coatings Using Solvent Rubs.
- [85] ASTM D3363/00 – Standard Test Method for Film Hardness by Pencil Test.
- [86] ASTM G154/00 – Standard Practice for Operating Fluorescent Light Apparatus for UV Exposure of Nonmetallic Materials.
- [87] ASTM B117 – Standard Practice for Operating Salt Spray (Fog) Apparatus.
- [88] ASTM D4145/96 – Standard Test for coating Flexibility of Prepainted Sheet.
- [89] G.G. DO NASCIMENTO; J.L.C. DOS SANTOS; I.C.P. MARGARIT AND O.R.MATTOS; *Laquered Tinplate: Corrosion Resistance in the Function of Lacquering Conditions*; **Electrochemical Acta**, vol41, nº 7/8 ; pp1099-1102, 1996.

- [90] M.F. MONTEMOR; A.M.SIMÕES; M.G.S.FERREIRA; B.WILLIAMS, H.EDWARDS; *The corrosion performance of organosilane based pre-treatments for coatings on galvanised steel*; vol 38; pp.17-26 , 2000.
- [91] C. V. D'Alkaine, C. M. Garcia, H. Corti, D. Gómez; “*Epoxy-chromate coatings: electric and membrane results*”, ***Journal Of The Oil And Colour Chemists Association – JOCCA***, 63 (1980) 23 – 27.
- [92] H. Corti, R. Fernández Prini, D. Gómez; “*Protective organic coatings: membrane and performance*”, ***Progress in organic coatings***, 10 (1982) 5 – 33.